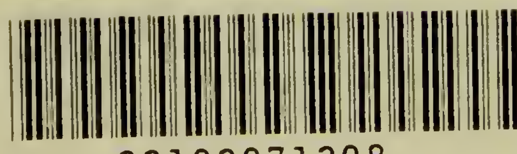
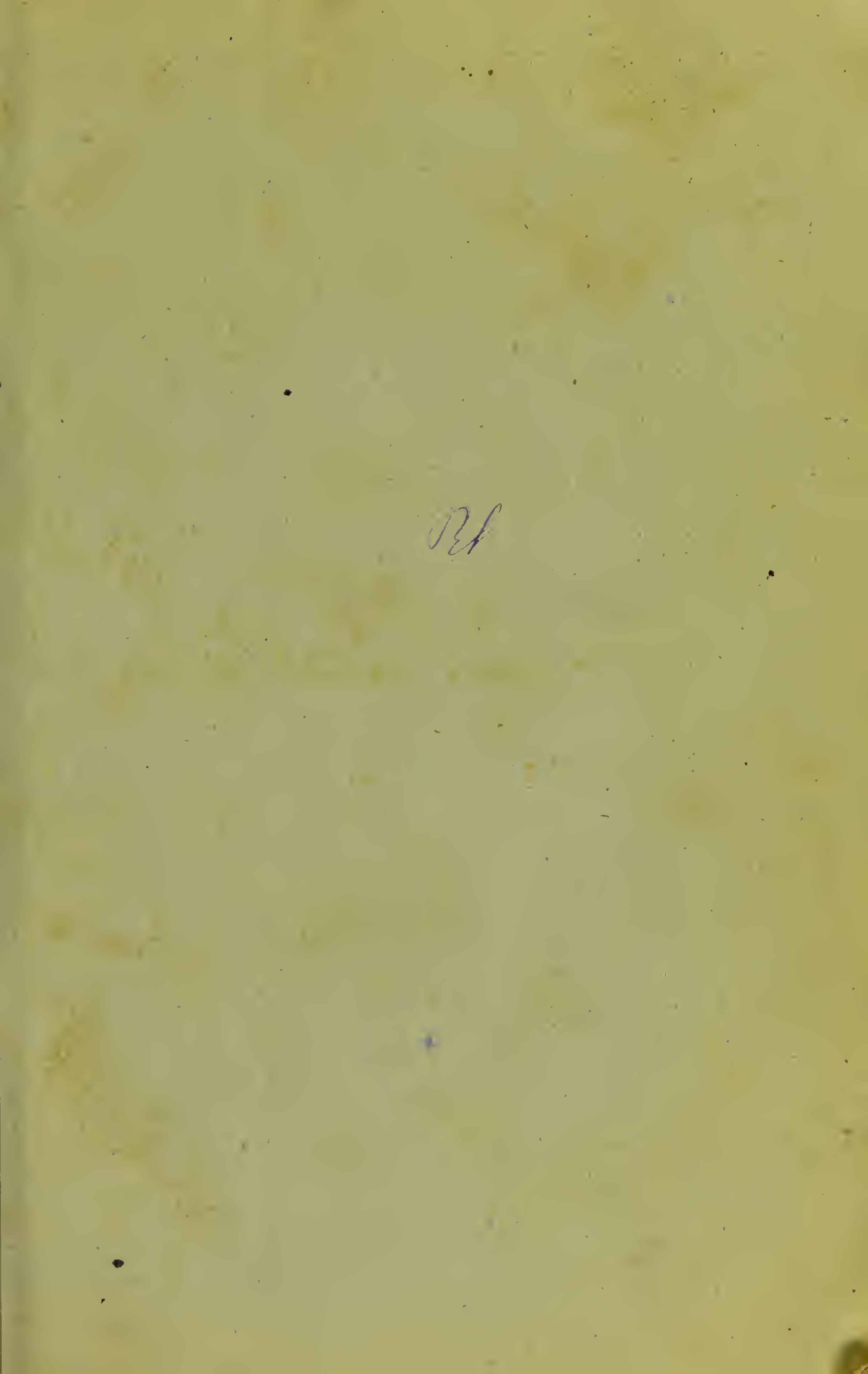



22102071208





LECCIONES

DE

QUIMICA GENERAL ELEMENTAL.

LECCIONES

DE

QUIMICA GENERAL ELEMENTAL.

ESPLICADAS

EN LA ESCUELA CENTRAL DE ARTES Y MANUFACTURAS DE PARIS,

y dedicadas á M. CHEVREUL

POR M. AUGUSTO CAHOURS,

Examinador de química en la Escuela imperial politécnica, Ensayador de la casa de moneda de Paris, caballero de la Legion de honor, miembro de la Sociedad filomática de Paris, de la Academia de Ciencias y Bellas letras de Rouen, etc.

TRADUCIDAS

POR DON RAMON RUIZ GOMEZ.

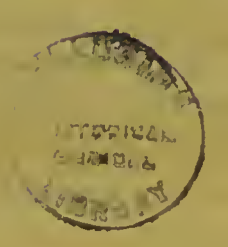
TOMO PRIMERO.

Madrid:

IMPRENTA DE MANUEL DE ROJAS.

Pretil de los Consejos, 3, pral.

1856.



PREFACIO.

Encargado, desde el año 1844, del curso de Química general de la Escuela central de artes y manufacturas, en union de M. Dumas hasta 1849, y posteriormente solo, he seguido rigurosamente el plan concebido por este distinguido sabio. Si el libro que hoy ofrezco á los jóvenes que se preparan para las Escuelas, y á los que prosiguen en ellas sus estudios, puede serles de alguna utilidad: si la esposicion de los hechos y teorías que he procurado presentar con la mayor sencillez posible, puede allanar los senderos de una ciencia cuyos principios son siempre áridos; se deberá principalmente á M. Dumas, que con sus ilustrados consejos, y sobre todo su ejemplo, me ha abierto el camino de la enseñanza. Si á pesar de todos mis esfuerzos, la obra es incompleta: sino correspondiese á las necesidades que he intentado satisfacer: si le faltan los detalles ó la claridad indispensables; á mí solo toca la responsabilidad de su insuficiencia.

En la *primera parte* de estas *lecciones* que constituye el primer tomo, despues de esponer algunas generalidades sobre la materia, definir lo que los químicos entienden por *equivalente*, y reseñar los principios del lenguaje químico, entro á estudiar, con cuanta estension cabe en un curso elemental, los metalóides y sus compuestos binarios, trazando á rasgos sencillos á la par que detallados, las generalidades relativas á los metales, los alcalóides, los óxidos, cloruros, bromuros, ioduros, fluoruros, sulfuros, etc.: terminando este volúmen con un estudio profundo de los compuestos salinos, é insistiendo cuanto es posible en las leyes tan fecundas establecidas por Berthollet, el inmortal autor de la *estática química*.

En la *segunda parte*, que forma el tomo segundo, me ocupo su-

cesivamente de los metales mas usuales, de aquellos que pueden tener útil aplicacion, ya por sí solos, ya por razon de las importantes combinaciones de que son susceptibles, dejando á un lado los que libres ó combinados son mucho mas raros, ó que por estar poco estudiados aun, no ofrecen campo alguno de aplicacion actual. Esta segunda parte dá fin con diez y seis lecciones consagradas á la análisis de las sustancias orgánicas, á generalidades sobre estas, y al estudio de los compuestos que desempeñan un papel importante, ya bajo el punto de vista de las teorías químicas, ya bajo el de las aplicaciones de que son susceptibles. Trato, por último, de dar la debida importancia á la idea de *série* que tan felizmente para la ciencia introdujo M. Gerhardt; idea fecunda, que agrupando los cuerpos segun las analogías que se deducen de su estudio, dá márgen á ventajosas simplificaciones en este ramo tan complejo de la química, y completa en el estado actual de la ciencia la grande obra en cuyos cimientos han trabajado con singular ahinco en épocas anteriores MM. Chevreul, Dumas, Liebig, Woehler y Laurent, y que despues han proseguido con tanta perseverancia como acierto MM. Wurtz, Hoffmann, Malaguti, Piria, Williamson, Franckland, etc.

AUG. CAHOURS.



LECCIONES

DE

QUIMICA GENERAL ELEMENTAL.

LECCION PRIMERA.

GENERALIDADES.

Diversos puntos bajo los que se pueden considerar los cuerpos.—Distincion entre los fenómenos físicos y los químicos.—Carácter esencial de los fenómenos químicos.—Cuerpos simples y compuestos.—Metalóides y metales.—Fuerzas bajo cuya influencia se verifican los fenómenos químicos.—Afinidad, cohesion, disolucion.—Diferentes estados de la materia.—Métodos empleados para la cristalizacion de los cuerpos.—Sistemas cristalinos.—Dimorfismo.—Polimorfismo.—Isomorfismo.—Estado vítreo. · Causas que modifican la cohesion y la afinidad.

§. 1.° La multitud y variedad de cuerpos que presenta la naturaleza se divide en tres grandes categorías ó reinos, á los que se ha dado los nombres de reino mineral, reino vejetal y reino animal.

Los minerales están compuestos de una materia inerte y son por lo tanto incapaces de crecimiento.

Los vejetales viven, se desarrollan; pero carecen de instinto y facultad de moverse.

Los animales están dotados de la organizacion mas perfecta que podemos concebir, porque además de desarrollarse al modo de los vejetales, tienen instinto, voluntad, inteligencia y facultad de moverse.

Todos los cuerpos, cualquiera que sea el reino á que pertenezcan, pueden considerarse bajo tres puntos de vista muy distintos que vamos á examinar sucesivamente. Así en primer lugar se puede estudiar cada cuerpo de por sí, examinar sus propiedades esteriores, tales como el color, figura, densidad, fractura y volatilidad si pertenece al reino mineral: ó bien su estructura, forma y disposicion de sus órganos, si forma parte del reino animal.

Estudiando de esta manera los cuerpos y clasificándolos segun sus afinidades, semejanza y caractéres sacados de su organizacion interior y esterior, se han llegado á establecer tres ciencias descriptivas que constituyen la *Historia natural*, á saber:

1.ª La *mineralogía* ó historia de los minerales.
2.ª La *botánica* ó historia de los vejetales.
3.ª La *zoologia* ó historia de los animales.

De modo que el primer punto de vista bajo el que se pueden considerar los cuerpos es descriptivo.

Pero supongamos, buscando un ejemplo en el reino mineral, que tengamos dos cuerpos que difieran por sus caractéres esteriores, v. g. el oro musivo y el cinabrio: el primero es de un hermoso color de oro, el segundo de un rojo brillantísimo cuando está en polvo; el uno tiene cierta blandura, el otro está dotado de una gran friabilidad: su figura y densidad son diferentes, etc. Pero, ¿bastarán estos caractéres para definir dichos dos cuerpos? No seguramente, porque es necesario conocer su naturaleza íntima, resultado á que no es posible llegar sino poniéndolos en contacto con otros cuerpos. Supongamos, por ejemplo, que se calienta uno y otro en vasos separados con limaduras de hierro: obtendremos en un vaso un metal blanco, brillante, muy fusible, no volátil, que será *estaño*: en el otro aparecerá un metal blanco agrisado, líquido á la temperatura ordinaria y completamente volátil á un color inferior al rojo, el cual será *mercurio*. En cuanto al hierro, habrá desaparecido para dar orígen á un producto fusible, sin brillo metálico, idéntico en ambos casos y que presenta todas las propiedades del sulfuro de hierro. Pues bien: este estudio de las propiedades íntimas de la materia es precisamente lo que constituye la *Química*.

Finalmente, despues de ver los efectos es natural remontarse á las causas que los han producido. Estas causas son diversas fuerzas ó agentes, como el calor, la electricidad y la luz: y la ciencia que trata de su estudio es la *Física*.

Se requiere, pues, para hacer un estudio completo de los cuerpos; 1.º dar su descripcion exacta: 2.º investigar la naturaleza y número de elementos que los constituyen: 3.º y por último, examinar la esencia de las fuerzas bajo cuya influencia se han originado, ó puede operarse su destruccion.

§. 2.º Los fenómenos químicos son debidos á causas ó agentes que dependen de la física; de modo que están ligadas con tan estrechos vínculos estas dos ciencias, que para poderse comprender bien necesita á cada paso valerse cada una de teorías sacadas de la otra. Respecto de los fenómenos que constituyen el objeto de su estudio, difieren esencialmente entre sí como procuraremos demostrarlo.

Si se calienta gradualmente y resguardada del aire una barra cilíndrica de hierro dulce, es fácil cerciorarse de que se alarga, se dilata: pero desde el momento en que deja de ejercer su accion la causa de la dilatacion, la barra recobra sus dimensiones primitivas, mientras que por otra parte el metal no ha perdido ninguna de las propiedades que tenia antes de la esperiencia. Si en lugar de someter el metal á un calor poco intenso, se le espone á una temperatura muy alta, se liquida, se funde: y si entonces se le vacia en un molde cilíndrico de un volúmen interior perfectamente igual al de la barra, vuelve á formarse esta al momento apareciendo con todas sus propiedades primitivas.

Los fenómenos que acabamos de citar y que se designan con los nombres de *dilatacion* y *fusion* son fenómenos físicos.

Si en vez de la barra metálica tomamos un prisma de creta, carbonato de cal, y le esponemos por muchas horas á la accion de una temperatura elevada no se observará al cabo de este tiempo ninguna alteracion aparente en la materia, la cual conservará las mismas dimensiones, aspecto y color: pero si pasamos á examinarla mas de cerca, no tardaremos en reconocer que hay grandes diferen-

cias en este prisma blanco antes y despues de su calcinacion. Asi es que careciendo en el principio de sabor, se ha vuelto sápido y muy cáustico: el agua no ejercia sobre él accion disolvente, ni con su contacto producia aumento de temperatura; y ahora se disuelve aunque en escasa proporcion y desarrolla un considerable calórico en el momento que le toca: el vinagre determinaba antes en él una fuerte efervescencia, y ahora no: por último, pesándole antes y despues de la esperiencia se hallará una disminucion muy notable de su peso primitivo.

Este último fenómeno producido como el anterior por el calor, es un fenómeno químico, porque aqui se ha modificado completamente la naturaleza del cuerpo.

El hierro dulce no atrae las limaduras de hierro; pero se las ve precipitarse sobre él luego que se le pone en contacto con un iman, sin que las propiedades del metal se hayan alterado en nada.

El azufre, las resinas, el vidrio, frotados con lana ó con una piel de gato, adquieren la propiedad de atraer los cuerpos lijeros, propiedad de que carecian antes de la frotacion. Tampoco en estos casos se han modificado las sustancias en sus propiedades íntimas; han adquirido momentáneamente propiedades eléctricas ó magnéticas, pero ni han variado de peso ni se han alterado sus caractéres fundamentales.

Si hacemos pasar una corriente eléctrica por una masa de agua, préviamente hecha conductriz por la presencia de ciertas sustancias, se la verá reducirse á dos gases de diversa naturaleza bajo la influencia de aquel agente. Este fenómeno producido por la electricidad y en el que la naturaleza del agua se ha modificado, como la creta por la influencia del calor, es un fenómeno químico.

Por el contacto de los cuerpos se producen fenómenos que unas veces corresponden á la primera especie y otras á la segunda.

Mezclando, por ejemplo, flor de azufre con limaduras de hierro, á una temperatura baja, no se produce fenómeno alguno particular. Pero si los dos cuerpos no tienen la misma temperatura, no tarda en establecerse entre ellos un equilibrio perfecto, y se pueden separar uno de otro por medio de una barra imantada, conservando ambos sus propiedades primitivas.

Un resultado semejante observaremos si abandonamos al contacto del aire un fragmento de carbon calentado lijeramente: bajará su temperatura elevándose la del aire hasta que se establezca, como antes, el equilibrio.

Si en vez de ejecutar la mezcla del azufre y del hierro á la temperatura ordinaria de la atmósfera, se calienta poco á poco hasta una superior á 100 grados, resulta una accion muy viva obteniéndose por último un producto en el que no se observan las propiedades del azufre ni las del hierro.

De la misma manera, cuando se quema un carbon al aire desaparece poco á poco la materia sólida. A primera vista parece que la sustancia se ha destruido, que se ha reducido á la nada; pero una atenta observacion nos hará conocer al punto que la materia no ha dejado de existir, sino que se ha transformado en productos nuevos que, por ser de naturaleza gaseosa como el aire, se han confundido con él.

Por último, cuando abandonamos al aire una barra de acero, bien pronto vemos empañarse su superficie y cubrirse poco á poco de una especie de suciedad de color ocreoso que carece enteramente de brillo metálico y que es bien conocida con el nombre de *orin* ó *herrumbre*.

Estos diversos ejemplos que podríamos multiplicar al infinito nos dan á conocer con toda claridad la diferencia esencial que hay entre los fenómenos físicos que son siempre transitorios y los químicos que, por el contrario, son siempre permanentes.

§. 3.° El carácter sobresaliente que presentan los fenómenos químicos y sobre el que quiero desde ahora que se fije toda la atencion, reside en la indestructibilidad de la materia, resultado que fácilmente se puede comprobar si nos

paramos á estudiarlos detenidamente y con la balanza en la mano. En efecto, si por una parte pesamos la materia que se altera y por otra las sustancias que la rodean, al punto reconoceremos por medio de este instrumento que la alteracion que aquella ha esperimentado es debida siempre á que pierde ó á que gana algo. Asi es que si pesamos el carbon, y por separado los gases que le circundan y que sirven para determinar su combustion, llegaremos á demostrar con rigor matemático que el peso total de los productos quemados es igual al del carbon y del cuerpo comburente. Si se pesa del mismo modo la herrumbre en que se ha transformado el hierro, hallaremos tambien que su peso es igual á la suma de los pesos del metal y de los principios de la atmósfera que ha fijado.

El estudio de los fenómenos químicos conduce, pues, al establecimiento de este principio fundamental sentado por Lavoisier, á saber: que en la naturaleza *nada se pierde, ni nada se crea*; tenemos sustancias que se unen, sustancias que se separan; pero ya se unan, ya se separen conservan rigurosamente su peso.

Los fenómenos químicos, por lo tanto, se verifican entre cuerpos que tienen un peso que puede apreciar la balanza: la química ha tomado verdaderamente el carácter de una ciencia el dia en que Lavoisier tuvo la feliz idea de introducir la balanza en el estudio de los fenómenos químicos. El objeto de la química es, pues, aprender á estudiar profundamente todos los cuerpos pesados de la naturaleza, dar á conocer sus caractéres, el modo con que se unen y separan y todas las combinaciones posibles entre ellos.

§. 4.° Si pasamos ahora á estudiar estos cuerpos pesados tan diversos, no tardará en reconocerse que se dividen en dos grandes clases: cuerpos simples y compuestos.

Los *cuerpos simples* son los que sometidos á la análisis no han dado hasta ahora mas que productos perfectamente homogéneos que no pueden cambiar de naturaleza, sino aumentando de peso ó uniéndolos á otras materias.

Los *cuerpos compuestos* son por el contrario los que bajo influencias que enseñaremos á apreciar, pueden dividirse en varios cuerpos simples que los constituyen por su íntima union: y una vez separadas las diversas sustancias de que estaban formados, conserva cada cual una porcion del peso total, que reunida á las demás, constituye íntegramente dicho peso.

Esta division de los cuerpos en simples y compuestos no es absoluta, sino que está subordinada necesariamente al estado de nuestros conocimientos actuales. No hay cuerpos simples, sino en cuanto nuestros medios de accion son insuficientes para presentárnoslos como resultado de la union de otros.

Pero entre los cuerpos llamados *simples* hay dos grupos principales. El uno al cual pertenecen el oro, la plata, el hierro, el estaño, el cobre, etc., y cuyos caractéres no son familiares, lleva el nombre genérico de *metales*: y por el contrario, se dá á los del otro grupo la denominacion de *cuerpos no metálicos* ó *metaloides*, por carecer de los caractéres físicos que tienen los metales, como sucede al oxígeno, al fósforo y al azufre.

§. 5.° Por lo dicho se vendrá fácilmente en conocimiento de que uniéndose los cuerpos no metálicos entre sí, ó los metales, ó bien los unos con los otros, pueden dar orígen á un número ilimitado, por decirlo asi, de cuerpos compuestos; y que la formacion de estos últimos debe poner necesariamente en juego ciertas fuerzas. Igualmente, cuando queramos reducir los cuerpos compuestos á los elementos que los constituyen, tambien se pondrán en juego otras fuerzas, cuyo verdadero carácter es necesario que nos dediquemos á apreciar desde ahora.

Y bien: el carácter esencial de estas fuerzas consiste en no poderse ejercer sino en cuanto son insensibles las distancias que separan las partículas de los cuerpos que queremos unir ó desunir. Un ejemplo nos hará entender mejor esto.

Introdúzcase en un vaso agua que tenga en disolucion la sustancia conocida con el nombre de *barita*; y por otro lado mójese en ácido sulfúrico la estremidad de una varilla de vidrio. *La bárita* y *el ácido sulfúrico* tienen la propiedad de unirse con la mayor energía; y sin embargo, por mas que aproximemos la varilla á la disolucion, con tal que haya entre ellos una distancia apreciable, no se producirá fenómeno alguno. Pero si por el contrario, se establece el contacto metiendo la varilla en la disolucion, al momento se verifica la combinacion apareciendo el compuesto formado en copos blancos que enturbian el líquido.

Si queremos hacer el esperimento con mas delicadeza, colocaremos en el porta-objetos de un microscópio una gota de la disolucion de barita y otra de ácido sulfúrico, y nada se observará aunque no disten entre sí mas que un centésimo de milímetro; pero en el momento que se toquen se unirán ambos cuerpos, resultado que se manifiesta por la aparicion de la materia blanca cuya formacion instantánea hemos observado.

De modo, que siempre que la distancia de las partículas que se trata de unir es sensible, no hay combinacion; pero puede tener lugar esta en el instante que aquella deja de ser apreciable. Es, pues, diferente la fuerza atractiva por cuya accion pueden unirse las partículas de los cuerpos, de la fuerza de atraccion en virtud de la cual se mueven los cuerpos de nuestro sistema planetario.

Existe por consiguiente una fuerza particular bajo cuya influencia se efectúan las combinaciones: y á esta fuerza, cuya esencia nos es enteramente desconocida y que no nos es posible definir sino por sus efectos, han denominado los químicos *afinidad*.

A primera vista y á juzgar por el nombre, podria creerse que esta fuerza debe ejercerse con preferencia entre cuerpos que presentan ciertas analogías: sin embargo, dista mucho de ser así, pues que la esperiencia diaria nos enseña que dicha fuerza se ejerce con tanta mayor energía cuanto mas distan recíprocamente las propiedades de las sustancias que se ponen en contacto. Así es que la afinidad química llega á su *máximum* cuando los cuerpos difieren todo cuanto es posible entre sí, y entonces las combinaciones que se forman son íntimas y durables.

Un ejemplo sencillísimo nos hará comprender los efectos de esta fuerza. No tardaremos en ver que de la union de los cuerpos pueden resultar compuestos que, como el vinagre, tienen sabor ágrio y enrojecen la tintura azul de tornasol, á los cuales se ha dado el nombre de *ácidos*. Los cuerpos pueden tambien formar mediante su union otros compuestos dotados de sabor cáustico y urinoso; susceptibles de restituir su color azul á la tintura de tornasol enrojecida por los ácidos; y que se han designado con la denominacion de *álcalis*. Ahora bien: estas dos clases de compuestos que tienen propiedades tan diametralmente opuestas, deben, segun lo que acabamos de decir, ser susceptibles de unirse con energía, y efectivamente así lo confirma la esperiencia. Tomemos por ejemplo un ácido, el *sulfúrico*, y una solucion de un álcali, *la sosa*; mezclémoslos en ciertas proporciones y observaremos los fenómenos siguientes. El líquido misto resultante de la mezcla de los dos líquidos no es susceptible de enrojecer la tintura de tornasol ni de volver su color azul á la misma enrojecida: se hallan, pues, completamente neutralizadas las propiedades tanto del ácido como del álcali relativas al reactivo de color. Además, este ácido sulfúrico y esta sosa que ejercian una accion particular sobre la tintura de tornasol, no tardarian en causar la muerte de un individuo una vez introducidos en su economía. Pues bien: despues de reunidos no solo han perdido sus propiedades cáusticas, sino que han producido una sustancia enteramente inocente, el *sulfato de sosa ó sal de Glaubero* que se puede tomar impunemente en dósis bastante altas. Por consiguiente se ve que los cuerpos que mejor se unen son los que mas difieren entre sí; y que el resultado de esta

combinacion es siempre tal, que desaparecen completamente los caractéres primitivos en el hecho de verificarse aquella.

El cloro y el hidrógeno, el cloro y el potasio etc., cuerpos de propiedades tan diferentes, nos ofrecen resultados semejantes.

Es de notar además, lo cual es un hecho muy importante por ser general, que siempre que dos cuerpos se combinan en virtud de afinidades enérgicas, jamás se unen sino bajo una sola ó bajo muy corto número de proporciones, y que los compuestos que resultan presentan una gran estabilidad. Por el contrario, cuando las afinidades de los cuerpos que se unen son muy débiles, pueden formar numerosas combinaciones y siempre muy poco estables.

Al lado de esta fuerza que hemos designado con el nombre de *afinidad* se presenta otra que considerada superficialmente parece confundirse con ella aunque en realidad es diversa, la cual ha recibido el nombre de *fuerza de disolucion ó disolvente.*

Supongamos que un cuerpo sólido, tal como el azúcar ó la sal comun, se pone en contacto con el agua; le veremos desaparecer produciendo un líquido compuesto que en todas sus partes contiene agua y azucar, ó agua y sal. Pero estos líquidos conservan el sabor de la sal y del azúcar con todas sus demas propiedades, aun cuando han desaparecido dichas materias. De modo que al pasar del estado sólido al líquido la sal y el azucar no han perdido sus propiedades, mientras que en la combinacion sucede todo lo contrario.

Hemos visto que para combinar dos cuerpos es necesario tomarlos lo mas diferentes que sea posible: y por el contrario, para disolver un sólido en un líquido se requiere que el primero tenga la mayor semejanza con el segundo. Asi es que el agua, cuerpo muy rico en oxígeno, disuelve fácilmente las sustancias muy oxígenadas, al paso que no ejerce accion sobre los cuerpos grasos y resinosos que contienen muy poco oxígeno y abundan en carbono é hidrógeno: y esta circunstancia á su vez les dá la propiedad de disolverse fácilmente en el alcool, el éter y los aceites fijos y volátiles, cuerpos que tambien son ricos de carbono y de hidrógeno. Igualmente el mercurio, verdadero metal líquido, disuelve con facilidad la mayor parte de los metales.

Difiere pues la fuerza de *disolucion* de la *afinidad*, en que los cuerpos que se disuelven deben ser análogos con sus disolventes. Ahora bien: si consideramos cualquier cuerpo sólido, es claro que ningun otro tendrá tanta semejanza con él como él mismo; de modo que si unimos dos partes de la misma sustancia obtendrémos un todo idéntico á ellas. Esta fuerza en virtud de la cual se unen las partículas de un mismo cuerpo, se llama *cohesion*. Se diferencia, pues, de la afinidad en que tiende á reunir moléculas homogéneas.

§. 6.° Los fenómenos de dilatacion, contraccion y compresibilidad de los cuerpos, demuestran evidentemente que las moléculas de estos no guardan absoluta justaposicion, sino que dejan entre sí espacios vacíos de toda materia ponderable.

Para esplicar los diversos fenómenos que descubren la existencia de estos intersticios se admite, segun Laplace, la existencia de una atmósfera de sustancia imponderable, el calórico, cuyas moléculas, obrando por atraccion sobre la materia ponderable, obran por repulsion sobre aquella. La intensidad de esta fuerza varía en razon inversa de la distancia.

La cohesion y esta fuerza de repulsion debida al calórico, obrando simultáneamente sobre las moléculas de los cuerpos, tienen una resultante que segun su valor determina los diferentes estados de estos.

Los cuerpos se nos presentan bajo tres estados muy diferentes, á saber: *sólidos*, *líquidos* y *gaseosos*.

En los gases la fuerza de repulsion predomina considerablemente sobre la de cohesion, la cual parece casi nula en estos fluidos: y en efecto, si se presenta á

cualquier gas un espacio vacío de toda materia ponderable, tiende á ocuparle totalmente.

Las fuerzas de cohesion y de repulsion parecen estar equilibradas en los líquidos: sin embargo, es fácil demostrar en ellos la existencia de la primera de dichas fuerzas. Basta sumerjir en un líquido una varilla de vidrio para ver al sacarla que queda una gota suspendida de la estremidad de la varilla por la sola fuerza de cohesion.

En los cuerpos sólidos la fuerza de cohesion es considerable: las moléculas esperimentan la mayor dificultad en moverse unas respecto de otras: sin embargo, aun en cada uno de estos cuerpos la fuerza de cohesion varía entre límites muy estensos. Asi vemos que en el plomo es menor que en el estaño, en este aun menor que en el cobre, el cual tampoco tiene tanta como el hierro.

En teoría se concibe que todos los cuerpos son susceptibles de afectar los tres estados, sólido, líquido y gaseoso; pero no todos gozan de esta propiedad en las circunstancias en que nos hallamos colocados.

El agua la conocemos bajo estas tres formas.

El azufre, que es sólido á la temperatura ordinaria, puede pasar mediante la influencia de cantidades crecientes de calórico al estado líquido y sucesivamente al gaseoso.

En estos últimos años se ha conseguido, por medio de enormes temperaturas desarrolladas por la pila, gasificar muchos metales, como el oro, la plata y el cobre.

Por último: el ácido carbónico, que es gaseoso aun en los frios del invierno mas riguroso, sujeto á una presion y temperatura suficientemente baja puede volverse líquido y aun solidificarse.

Dedúcese de lo dicho, que todos los cuerpos de la naturaleza serían susceptibles de tomar los tres estados si se los colocase en condiciones favorables de temperatura y de presion; esceptuando no obstante los que sean susceptibles de descomponerse á una temperatura inferior á la en que podria verificarse el cambio de estado.

§. 7.° Cuando una sustancia gaseosa ó líquida tiende bajo la influencia de la cohesion á pasar al estado sólido, no toma formas enteramente arbitrarias sino que por lo general afecta figuras geométricas, ó *cristaliza*, como decimos.

Por consiguiente cuando queremos hacer cristalizar un cuerpo se debe destruir momentáneamente su cohesion, lo cual se consigue ó por el calor ó por la accion disolvente de líquidos apropiados al intento.

Tres métodos diferentes pueden emplearse para cristalizar los cuerpos sólidos:
1.° Por *fusion*.
2.° Por *volatilizacion*.
3.° Por *disolucion*.

El primer método es aplicable á los cuerpos que se funden á una temperatura poco elevada, v. g. el azufre y el bismuto. Tomemos este último por ejemplo: si le fundimos y le dejamos que se fije no tardaremos en ver formarse sólidos regulares en los puntos suficientemente frios para que no pueda conservarse líquido el metal, esto es, en la superficie y contra las paredes de la vasija. En este caso particular el cristal primitivo es un cubo pequeño que incesantemente tiende á engruesar y que acaba por dar orígen á otros cubos que parece se van colocando unos detrás de otros, de modo que dan á la cristalizacion el aspecto de escaleras.

El segundo método es aplicable á los cuerpos que, como el arsénico, pasan directamente del estado sólido al gaseoso. Para este fin se introduce la sustancia en la parte inferior de una retorta y se calienta fuertemente: el arsénico en virtud de su volatilidad se reduce á vapores, y como la espalda y

cuello de la retorta no están tan calientes como su fondo, el arsénico volatilizado viene á depositarse sobre estas partes mas frias del aparato.

El tercer método es el que se sigue mas generalmente.

Se reduce á saturar el disolvente del cuerpo sólido que se desea cristalizar, elevando su temperatura lo necesario para que hierva, y se deja enfriar el líquido gradualmente: ó bien se hace la saturacion á la temperatura ordinaria y se abandona la disolucion á la evaporacion espontánea.

Es preferible este último método especialmente cuando se trata de cuerpos que presentan una gran diferencia de solubilidad en frio ó calentándolos; porque operando en caliente se deposita en poco tiempo, aunque el enfriamiento se haga con mucha lentitud, una gran cantidad de materia sólida, y la cristalizacion casi siempre es confusa. Es verdad que la evaporacion espontánea requiere mucho tiempo, pero tambien los cristales formados son mayores y mas limpios y perfectos.

Sin embargo, cuando se desea obtener cristales perfectamente acabados y de gran volúmen, se debe recurrir al sencillísimo artificio ideado por Leblanc. Supongamos que se quiere cristalizar alumbre, operaremos del modo siguiente: Se prepara una disolucion saturada de esta sustancia á la temperatura ordinaria y se deja evaporar al aire libre, con lo cual se formarán cristalitos octaédricos. Se escojerán los mayores y mas perfectos de ellos, y se colocarán en una vasija de fondo plano en la que se habrá puesto una disolucion saturada de alumbre bien puro: á medida que el agua se evapora se va depositando alumbre, y con preferencia sobre los cristales que va cubriendo con caras paralelas á las del cristal; y para que engruese este con igualdad en todos sentidos se le vuelve cada 24 ó 48 horas. Por este mecanismo se desarrolla de un modo perfectamente regular, sin que ninguna cara resulte atrofiada como sucedería si no se tuviese esta precaucion.

§. 8.° Examinando superficialmente los cristales naturales ó bien los que nos procuramos por los métodos enunciados, parece que presentan las formas mas variadas y aun mas estrañas, de modo que á primera vista pudiera creerse que es imposible una clasificacion de estos cuerpos. Y sin embargo, si se observa con mas atencion se ve que todas estas formas de tan distintas apariencias se refieren á seis diversas disposiciones de líneas rectas tiradas en lo interior del cristal, que se designan con el nombre de *ejes* y con relacion á los cuales se hallan dispuestas simétricamente las caras del cristal. Cada una de estas disposiciones particulares constituye lo que llamamos *sistema cristalino.*

Cuando se deja caer al suelo un cristal se rompe en fragmentos que tienen la forma primitiva del cuerpo; continuando la division, hay necesidad de valerse del lente y poco despues del microscópio para examinar los nuevos fragmentos del cristal, y se observa que la forma es siempre la misma. De modo que el cristal primitivo puede considerarse como constituido por la aglomeracion de un gran número de cristalitos de la misma figura. Llevando mas al estremo la division, se llegan á obtener partículas tan ténues, que no son apreciables por ninguno de los instrumentos que el hombre posee por escelentes que sean; sin embargo, por analogía podemos deducir que su forma es tambien la primitiva.

El espato de Islandia (carbonato de cal) es un romboedro que cortado por planos diferentes se divide en una multitud de pequeños romboedros. *El yeso* (sulfato de cal) nos presenta resultados semejantes. Esta division se hace mejor en un sentido que en otro. Se dá el nombre de *clivacion de los cristales* á la operacion mecánica de dividirlos, y el de *planos de clivacion* á los planos cuya direccion se sigue para verificar la division.

§. 9.° Haciendo cristalizar ciertas sustancias por procedimientos diferentes se obtienen cristales que no pertenecen al mismo sistema. De ello nos ofrece un ejemplo notable el azufre; pues que en efecto su forma difiere esencialmen-

te segun que se cristaliza por fusion y enfriamiento ó por disolucion. Esta propiedad se llama *dimorfismo* : y los cuerpos que la presentan reciben el nombre de *dimorfos*.

Encontrándose en un gran número de cuerpos esta propiedad que posee el azufre de una manera tan notable, necesariamente nos vemos precisados á admitir que las fuerzas que tienden á disponer las moléculas en forma de cristales, varían de intensidad y naturaleza segun la temperatura á que se opera la cristalizacion. De aqui debe resultar precisamente que moléculas colocadas unas respecto de otras en un estado de equilibrio particular á una temperatura elevada, deberán tomar diferente disposicion cuando el cuerpo sólido quede abandonado á sí mismo por algun tiempo á la temperatura ordinaria. Tal es el resultado que presenta el azufre, que cristalizado á una temperatura superior á 100 grados afecta la forma de prismas largos, trasparentes, que se desagregan poco á poco á la temperatura ordinaria para transformarse en una multitud de octaédros, cuya forma es la que nos presenta el azufre natural cristalizado, y la que toma cuando se le hace cristalizar por disolucion y evaporacion á la temperatura ordinaria.

Si llegase á reconocerse en algunas sustancias la propiedad de cristalizar en muchos sistemas cristalinos, se les aplicaría el nombre de *sustancias polimorfas*.

§. 10. Sucede con frecuencia que algunos cuerpos de naturaleza diferente afectan formas cristalinas iguales ó tan parecidas que solo difieren en las dimensiones relativas de sus diversas partes; y entonces se dice que estas sustancias son *isomorfas* : tales son por ejemplo, el azufre, el selenio y el teluro, los cuales combinándose con el plomo, la plata ó el cinc producen compuestos que presentan formas idénticas: lo mismo sucede á los ácidos sulfúrico y selénico; y á los sesquióxidos de aluminio, de cromo, de hierro y de manganeso.

Los compuestos isomorfos por lo general tienen una composicion análoga y están formados del mismo número de equivalentes: son además susceptibles de reemplazarse formando cristales semejantes. Citaremos, como ejemplo, el sulfato de hierro y el de cobre, que tienen una composicion semejante y encierran la misma cantidad de agua de cristalizacion: colóquese un cristal de sulfato de hierro en una disolucion de sulfato de cobre, á una temperatura conveniente, y se le verá crecer y cubrirse de una capa de sulfato de cobre fácil de reconocer por su color azul muy diverso del tinte verde de la sal primitiva: vuélvasele á la disolucion de sal ferruginosa y aumentará su volúmen con una nueva cantidad de esta sal, pero conservando la misma forma; y á pesar de estas mudanzas resultará finalmente un cristal regular formado de capas alternativamente verdes y azules como las sales de que está constituido.

La observacion de este hecho nos servirá en lo sucesivo de mucho para establecer la constitucion de los cuerpos compuestos y determinar su equivalente químico. Un ejemplo hará comprender fácilmente toda su importancia.

La alúmina se habia considerado en un principio como un protóxido de aluminio; pero no tardó en observarse que este óxido era isomorfo con el sesquióxido de hierro cuya fórmula está perfectamente establecida, y que estas dos bases podian sustituirse una á otra y reemplazarse en todas proporciones: y ya sabido esto, debió concluirse desde luego que las fórmulas de los dos óxidos eran análogas, y que la alúmina estaba formada como el sesquióxido de hierro de 2 equivalentes de aluminio y 3 de oxígeno.

Los cuerpos incapaces de cristalizar reciben el nombre de *amorfos*.

§. 11. Hay por último otro aspecto bajo el cual se encuentran los cuerpos sólidos, y es el estado vitreo, que es por decirlo asi, un intermedio entre el sólido y el líquido. Sabemos en efecto que un cuerpo liquidado no se diferencia del mismo cuando está sólido sino en contener una cantidad mas consi-

derable de calor latente: lo mismo sucede con un cuerpo vitreo; en general presenta la agregacion del sólido, pero contiene mas calórico que él: es, hablando con propiedad, un principio de liquidacion.

§. 12. La fuerza en virtud de la cual hemos determinado la cristalizacion de los cuerpos, la cohesion, goza de propiedades muy estensas de las que procuraremos dar una idea en pocas palabras. Consideremos por ejemplo el carbon: variando su fuerza de cohesion le podremos hacer pasar por los estados siguientes: negro de humo, carbon de madera, contrácito, plombagina y diamante. En estos diversos ejemplares de carbon, no se ha alterado en lo mas mínimo el carácter químico fundamental: las propiedades aparentes son las únicas que han esperimentado modificaciones; y fuerza es decirlo, estas son tales que si la análisis no viniera á demostrarlo costaria trabajo concebir que se trata de una misma sustancia. Pero la esperiencia enseña que siempre que un cuerpo se vuelva mas duro por efecto de la cohesion pierde una porcion del calórico que contiene; y que por el contrario, cuando se interpone calórico entre sus moléculas, se vuelve mas blando; la cohesion disminuye. Existen, pues, estrechos vínculos entre la cohesion y el calórico. Un mismo cuerpo contiene mucho calórico, se presenta blando: se le priva de este, adquiere cada vez mas dureza.

La verdad de esta hipótesis se demuestra con un esperimento muy sencillo.

Sometamos á una temperatura siempre creciente un poco de alúmina ó de sesquióxidos de hierro ó de cromo. Estos cuerpos obtenidos en estado anhidro pero con auxilio de un débil calor, son atacados fácilmente por los ácidos, aunque estén diluidos: caliénteselos gradualmente y no tardaremos en ver manifestarse una viva incandescencia, lo que nos indica que se ha escapado en forma de calor sensible cierta cantidad de calórico que existía en ellos en estado latente. Si despues de la aparicion de este fenómeno examinamos de nuevo las propiedades de estos cuerpos, fácilmente podremos cerciorarnos de que han adquirido una dureza considerable, al mismo tiempo que se han vuelto inatacables completamente por los mismos ácidos que poco antes los disolvian con facilidad. Esta sencillísima esperiencia establece, como se vé, una relacion de las mas marcadas é íntimas entre el calor y la cohesion.

Tambien existe, como vamos á ver, una estrecha relacion entre el calórico y la afinidad.

§. 13. Para terminar esta leccion pasemos ahora á examinar qué causas son las que pueden hacer variar la afinidad.

Hemos dicho que la afinidad se ejerce entre los cuerpos con tanta mayor enerjía cuanto mas desemejantes son estos. Pero tales cuerpos diversos pueden afectar tres estados diferentes, si bien conservando una idéntica naturaleza; asi es que pueden ser gaseosos, líquidos y sólidos.

Si ponemos limaduras de cobre en presencia de la flor de azufre, nada se produce en frio: pero si se calienta la mezcla hasta determinar la fusion del azufre, se manifiesta una viva incandescencia y se efectúa la combinacion. Luego el estado de los cuerpos puede hacer variar la afinidad.

Pero hay otras muchas causas que independientemente del estado de los cuerpos intervienen para modificar los fenómenos. Asi es que el calor, la electricidad, la luz y el magnetismo, fuerzas que incesantemente intervienen en la naturaleza, producen en los cuerpos modificaciones de que á cada paso somos testigos.

La electricidad es entre todas las fuerzas naturales la que mas fácilmente destruye las combinaciones químicas, la que se opone con la mayor enerjía posible á la accion de la afinidad. Asi es que por medio de una pila, aunque sea poco enérjica, se puede operar la descomposicion del agua, compuesto muy estable, con tal de que préviamente se haya hecho conductora de la electricidad esta agua. Esta accion descomponente de la pila no solo se aplica al agua sino

tambien á casi todos los cuerpos compuestos. Lo que hace la electricidad, lo produce tambien el calor en multitud de circunstancias; y como la obtencion de esta última fuerza exije menos dispendio, se recurre á ella con mas frecuencia para operar diversas descomposiciones.

La luz si bien está dotada de una intensidad mucho menor que las dos fuerzas anteriores, produce sin embargo efectos análogos en multitud de circunstancias. Tal es su modo de obrar relativamente á las materias colorantes de naturaleza orgánica.

Al lado de los hechos que acabamos de mencionar, y que son incontestables, debemos considerar otros que tienden á probar que los agentes que hemos enumerado pueden hacer un papel enteramente contrario, es decir, que pueden determinar combinaciones. Asi es que si introducimos hidrógeno y oxígeno en un frasco, nada sucederá mientras permanezcan en circunstancias ordinarias: pero si acercamos á esta mezcla un cuerpo encendido, inmediatamente se producirá una violenta detonacion, desapareciendo los dos gases para dar orígen á la formacion de agua. Lo mismo decimos del carbon que puede estar siglos enteros dentro del oxígeno sin esperimentar la menor alteracion, mientras que si se enciende un punto cualquiera de su masa desaparece convirtiéndose en una sustancia gaseosa. El calor puede, por consiguiente, determinar combinaciones que no se efectuarían sin él.

La electricidad, que como acabamos de decir descompone el agua, es capaz en determinadas circunstancias de producirla, asi como tambien de originar otras muchas combinaciones.

Por último, la luz que come y destruye las materias colorantes orgánicas, ejerciendo igualmente su accion descomponente sobre otras muchas sustancias salinas, determina, por el contrario, con una energía de las mas intensas la combinacion del hidrógeno con el cloro.

La masa de los cuerpos puede tambien ocasionar modificaciones de consideracion en la verificacion de los fenómenos de la afinidad. Esta es la causa de que con frecuencia veamos producirse efectos directamente opuestos en circunstancias que parecen idénticas. Un ejemplo bien sencillo nos permitirá apreciar con toda claridad esta influencia de la masa. Hágase pasar vapor de agua por entre alambres de hierro colocados en un tubo de porcelana á la temperatura del rojo: parte del vapor se descompondrá fijándose el oxígeno en el metal y desprendiéndose el hidrógeno, que se podrá recojer en forma gaseosa en frascos ó campanas puestos en el baño hidro-neumático. La consecuencia natural que se saca de esta esperiencia es que á la temperatura del rojo es superior la afinidad que tiene el hierro con el oxígeno, que la de este para con el hidrógeno; y que se ha verificado la descomposicion del vapor acüoso en virtud de esta afinidad preponderante. Pero si hacemos pasar el hidrógeno recojido por el óxido de hierro formado, y á la misma temperatura que antes, veremos descomponerse completamente el óxido revivificándose el hierro y produciéndose vapor de agua. De modo que esta segunda esperiencia conduce á una conclusion contraria á la anterior, obligando á admitir una afinidad preponderante en el hidrógeno para con el oxígeno.

Sin embargo, reflexionando un poco sobre las diferencias que presentan estas dos esperiencias, que se verifican en circunstancias al parecer idénticas, fácilmente hallaremos la clave para esplicarlas.

En efecto, en el primer caso el hierro domina con relacion al hidrógeno, cuyo gas es arrastrado por el vapor á medida que se forma; mientras que por el contrario, en el segundo cada molécula de óxido de hierro está rodeada de una multitud de moléculas de hidrógeno, y por consiguiente este se apodera del oxígeno en virtud de su gran masa relativamente al metal. Este ejemplo, del que encontraremos otros muchos análogos en el curso de estas lecciones, demuestra claramente que los cuerpos no actúan uno sobre otro en virtud únicamente de sus afi-

nidades electivas, sino tambien cuando estas difieren poco entre sí segun las proporciones respectivas de materias que se hallan una en presencia de la otra.

Pero entre todas las causas que pueden modificar la afinidad, la mas notable es, sin contradiccion, la propiedad de que gozan ciertas sustancias, de determinar con su sola presencia diversas combinaciones. El hecho siguiente pone de manifiesto en toda su estension esta singular propiedad. Hemos visto no hace mucho que el hidrógeno y el oxígeno podian permanecer indefinidamente mezclados á la temperatura ordinaria: pues bien, si en la mezcla se introduce platino esponjoso ó mejor el negro de platino, se produce inmediatamente una violenta detonacion resultando agua, sin que se pueda demostrar que el platino ha sufrido el menor aumento ó disminucion en su peso, y sin que haya esperimentado las mas mínima modificacion. Si por otra parte este mismo platino se pone en contacto con bióxido de hidrógeno, su sola presencia es causa de que se descomponga este cuerpo en oxígeno y agua. Existen, pues, cuerpos cuya sola presencia puede determinar combinaciones y separaciones químicas.....

LECCION SEGUNDA.

EQUIVALENTES QUÍMICOS.—NOMENCLATURA.

Equivalentes químicos.—Ley de Gay-Lusac relativa á la combinacion de los gases.—Leyes de Richter y de Wencel.—Ley de las proporciones múltiplas.—Reglas de la nomenclatura química.—Nomenclatura hablada.—Nomenclatura escrita.—Fórmulas químicas.

EQUIVALENTES QUÍMICOS.

§. 14. Hemos demostrado en la leccion anterior que la química enseña á sacar de los cuerpos compuestos los elementos materiales que los constituyen: á rehacer con estos elementos cuerpos compuestos; á observar las propiedades de unos y otros: y por último, á estudiar las leyes y los efectos de las fuerzas moleculares que hemos designado con los nombres de *cohesion, fuerza disolvente* y *afinidad*.

¿Qué idea deberemos, pues, formar ahora de los elementos materiales de los cuerpos? ¿La materia es divisible al infinito? ¿Tendrá límites esta division? Los fenómenos químicos mejor estudiados vienen todos en apoyo de esta última hipótesis.

Por largo tiempo se ha creido que los cuerpos podian combinarse en todas proporciones: como las operaciones se hacian en su mayor parte por la via séca empleando rara vez los disolventes, no siempre se distinguian los verdaderos compuestos de las simples mezclas: esto es lo que ha sucedido, por ejemplo, en las combinaciones del azufre y del fósforo con los metales, como tambien en las combinaciones de los metales entre sí. Además, se hacian muy pocas análisis cuantitativas, porque entonces se creia que las propiedades de los cuerpos dependian únicamente de la naturaleza y no de las proporciones de los elementos que los constituian.

Estudiando los fenómenos con mayor atencion y analizando los productos cristalizados que nos presenta la naturaleza ó que podemos procurarnos artificialmente, no se tardó en reconocer una perfecta constancia en su composicion y se descubrió que las relaciones mútuas de los elementos constituyentes están sometidas á reglas precisas. La exacta observacion de estos hechos permitió esplicar las reacciones que presentan los cuerpos y determinó los progresos rápidos que ha hecho la química desde fines del siglo pasado.

§. 15. Los hechos que demuestran con toda claridad que existe un límite de division de la materia son sin género de duda los que se refieren á la combinacion recíproca de los gases.

En efecto, pongamos un gas en presencia de otro: no caben mas que dos hipótesis posibles, ó bien estos gases son capaces de combinarse en todas las proporciones imaginables ó solo lo pueden verificar en algunas determinadas. La esperiencia va á resolverlo con toda precision.

Tomemos primeramente para mayor sencillez dos gases que se combinan inmediatamente al mezclarlos; por ejemplo, el ácido clorídrico y el amoniaco; supongamos que hayamos tomado volúmenes rigorosamente iguales de estos dos gases. En el momento de mezclarlos se habrá manifestado un denso humo blanco: el producto de la combinacion, el cloridrato de amoniaco se depositará sobre las paredes de la campana que contiene la mezcla en forma de una costra blanco-agrisada. El mercurio ascenderá gradualmente y acabará llenando por completo la campana.

La combinacion se ha verificado enteramente: ¿sucedería lo mismo si se variasen las proporciones del gas? No: la esperiencia enseña que si se mezclan dos volúmenes de gas clorídrico y uno de gas amoniaco, queda por resíduo un volúmen, el cual presenta todas las propiedades del gas clorídrico; si se hace la esperiencia inversa, esto es, si se ponen dos volúmenes de gas amoniaco en presencia de uno de gas clorídrico se obtendrá tambien un volúmen de resíduo, pero este será amoniaco puro. De manera que sean las que quieran las proporciones en que se mezclen estos dos gases, siempre se combinan en la relacion de volúmen á volúmen.

Si tomamos ahora dos gases, no como el clorídrico y el amoniaco que se combina inmediatamente sin mas que estar uno en presencia de otro, sino dos gases tales como el hidrógeno y el oxígeno, que pueden permanecer indefinidamente mezclados á la temperatura ordinaria sin combinarse, obtendremos resultados semejantes.

Introduciendo dos volúmenes de hidrógeno y uno de oxígeno en un tubo de vidrio bastante resistente, terminado por una armadura metálica y que se designa con el nombre de *eudiómetro* y haciendo pasar por esta mezcla una chispa eléctrica, desaparecerán los gases sin dejar resíduo: por consiguiente esta esperiencia nos demuestra que por la influencia de la chispa eléctrica se combinan el hidrógeno y el oxígeno en la proporcion de 2 á 1 en volúmen.

Si introducimos un esceso de hidrógeno en el eudiómetro, queda libre este esceso que se encuentra siempre despues de la esperiencia, y si hemos puesto un esceso de oxígeno, tambien se le encuentra íntegro sin que haya tomado la menor parte en la combinacion.

De modo, que en el primer caso hemos visto unirse dos volúmenes iguales de gas y constituir siempre un producto perfectamente idéntico, la sal amoniaco: y en el segundo, dos volúmenes de hidrógeno unidos á uno de oxígeno tambien constituyen siempre la misma sustancia, el agua.

§. 16. Transformemos ahora estos hechos en otros igualmente claros y precisos.

Supongamos que en vez de medir los gases como acabamos de hacerlo con aparatos suficientemente exactos, hayamos determinado rigorosamente su peso en una balanza, habremos hallado que 36,5 partes de gas clorídrico neutralizan 17 de gas amoniaco, dando orígen á 53,5 de cloridrato de amoniaco. Del mismo modo habremos hallado en la esperiencia relativa al agua, que 1 parte en peso de hidrógeno se ha unido con 8 partes en peso de oxígeno, resultando 9 partes de agua.

De estos hechos que podríamos multiplicar hasta el infinito, se deduce que siempre que se origina un cuerpo, se forma de los mismos elementos unidos en la

misma proporcion. Un mismo cuerpo no puede originarse con elementos semejantes ó diversos unidos en diversas proporciones. Así es que una de las reglas mas generales de la naturaleza y mas fáciles de demostrar es la que presenta la formacion de los cuerpos compuestos que conduce á establecer los dos principios siguientes:

1.° *La suma de los pesos de dos cuerpos que se combinan es igual al peso de la combinacion formada.*

2.° *Todo cuerpo compuesto necesita siempre para producirse los mismos elementos unidos en las mismas proporciones.*

Todas las reacciones químicas están sometidas á esta ley, de las que vamos á presentar algunos ejemplos refiriendo los resultados interesantes obtenidos por Richter, relativamente á la precipitacion de los metales.

§. 17. Tomando el compuesto resultante de la combinacion del agua fuerte con el óxido de plata (azoato de plata) y sumerjiendo en la disolucion de este cuerpo una lámina de cobre, al momento se cubre esta de una materia parda que no tarda en tomar aspecto metálico: la plata se deposita poco á poco y el líquido se tiñe de azul, á consecuencia de la disolucion de cierta cantidad de cobre.

Si se han tomado 170 gramos de sal de plata, la esperiencia demuestra que se han disuelto 32 gramos de cobre y se han precipitado 108 de plata.

Pero antes de la esperiencia, la plata estaba combinada en el líquido con cierta cantidad de oxígeno que se puede representar por 8 gramos: y este óxido á su vez estaba combinado con 54 gramos de ácido azoótico. Durante la reaccion no ha habido ningun desprendimiento de oxígeno: la disolucion que era neutra al principio, neutra permanece despues de la precipitacion de la plata. El único cambio consiste en que el cobre se ha disuelto y la plata se ha precipitado; en que ha sustituido en la disolucion el cobre á la plata; este fenómeno indica que entre el cuerpo que se disuelve y el que se precipita hay cierta equivalencia: que los 32 gramos de cobre equivalen á los 108 de plata. Si en vez de haber tomado el azoato de plata hubiéramos operado con el sulfato, los resultados hubieran sido idénticos. De modo que cualquiera que fuese la naturaleza de la combinacion de plata, siempre hubiéramos necesitado 32 partes de cobre para espulsar 108 de aquella. Este no es un hecho aislado: si sumerjimos una lámina de hierro en una disolucion de azoato de cobre, se precipita este á su vez, mientras que se disuelve una cantidad equivalente del primero. La esperiencia nos dice que para desalojar 32 gramos de cobre hay que emplear 28 de hierro. Como no ha habido desprendimiento de oxígeno y los 32 gramos de cobre precipitados estaban unidos con 8 de este gas, habemos de deducir que los 28 gramos de hierro que se han disuelto, se han unido con 8 de oxígeno.

Igualmente si descomponemos una sal de plomo por medio de una lámina de cinc, hallaremos que se necesita emplear 33 gramos de este último para desalojar 104 de aquel. De manera que 32, 108, 28, 33, 104 etc., son cantidades equivalentes que pueden desalojarse mútuamente, y susceptibles de combinarse todas con una misma cantidad de oxígeno representada por 8.

Del mismo modo si se pone cinc metálico en presencia del ácido sulfúrico hidratado de la mayor concentracion posible, que se puede considerar como sulfato de agua, se observará que las 33 partes de cinc que desalojaban 32 de cobre ó 104 de plomo, desalojan 1 de hidrógeno. En las esperiencias anteriores, los metales que quedaban en libertad se precipitaban, aquí el hidrógeno que queda libre se desprende afectando en estas circunstancias la forma de un fluido elástico. Pero este peso, 1, de hidrógeno estaba unido tambien con 8 de oxígeno en el agua del ácido sulfúrico hidratado como los metales (cobre, plata, hierro, plomo ó cinc) lo estaban con 8 de oxígeno en las sales precedentes. Las cantidades 1, 28, 32, 33, 104, 108 etc., que se combinan con una misma cantidad de oxígeno para formar compuestos del mismo órden y que pueden desalojarse y reempla-

zarse mútuamente, que en una palabra *equivalen* unas á otras, han recibido por esta razon el nombre de *equivalentes químicos*. Ahora bien: ha parecido mas cómodo referir los pesos equivalentes de todos los cuerpos al del hidrógeno, tomado por unidad, en razon de que esta sustancia es entre todas las conocidas la de menor peso específico.

§. 18. Estas relaciones no se limitan á las sustancias que acabamos de enumerar, sino que son susceptibles de una aplicacion mas general. Asi es que los 108 gr. de plata que estaban combinados con 8 de oxígeno, pueden unirse con 16 de azufre, con 35,5 de cloro, con 80 de bromo, con 126 de yodo etc. para formar compuestos nuevos correspondientes á la combinacion oxigenada. Pero la esperiencia enseña que los 32 de cobre, 33 de cinc, 104 de plomo etc. pueden tambien combinarse con 16 de azufre, con 35,5 de cloro, con 80 de bromo etc., para formar compuestos del mismo órden.

Dando los químicos una importancia esclusiva al oxígeno, vinieron desde luego á referir los equivalentes de los diversos cuerpos simples á esta sustancia, cuyo equivalente representaron por el número 100. Los equivalentes del hidrógeno, del azufre, del bromo, del cinc, del hierro, de la plata estaban representados en esta hipótesis por los números 12,5; 200, 1000, 412,5, 350, 1350; números que están relativamente á 100 en la misma proporcion que guardan 1, 16, 80, 33, 28 y 108 respecto de 8.

Como cierto número de cuerpos simples tienen equivalentes rigorosamente múltiplos del del hidrógeno, un químico inglés, el Dr. Prout, admite la hipótesis ingeniosa de que los pesos de los equivalentes de todos los cuerpos simples debian estar sometidos á esta ley; y que si hay un gran número que no satisfacen á ella actualmente depende tan solo de que no se ha podido hasta el dia procurárselos suficientemente puros para poder fijar con toda seguridad este número. Sin embargo, verificadas las determinaciones mas precisas relativamente al cloro, por muchos químicos distinguidos, las cuales han demostrado que el equivalente de este cuerpo no es un múltiplo exacto del del hidrógeno, no es admisible la hipótesis de Prout, prefiriendo en el dia muchos químicos referir al oxígeno los equivalentes de los diversos cuerpos.

§. 19. Sea de esto lo que quiera, y tómese el oxígeno ó el hidrógeno por unidad á la que hayan de referirse los equivalentes de los diferentes cuerpos simples, no por eso será menos cierto que no espresando los números que representan los equivalentes mas que relaciones, estas serán siempre las mismas sea cualquiera la unidad que se tome por punto de partida. No obstante, como refiriendo los equivalentes al hidrógeno, los cálculos son mucho mas sencillos, nos valdremos con preferencia de esta unidad.

Si queremos pasar de los números que representan los equivalentes de los cuerpos á los que espresarian en la hipótesis del oxígeno igual á 100, bastará multiplicarlos por 12,5 que espresa la relacion $\frac{100}{8}$

El cuadro siguiente dá á conocer el peso de los equivalentes de todos los cuerpos simples con relacion al hidrógeno y al oxígeno.

Tabla de los equivalentes de los cuerpos simples, referidos á

Hidrógeno = 1
Oxígeno = 100

METALOIDES.

Hidrógeno.	H.	1,00	12,50
Oxígeno.	O.	8,00	100,00

Azufre	S.	16,00	200,00
Selenio	Se.	39,61	495,28
Teluro	Te.	64,00	800,00
Fluor	Fl.	19,18	239,80
Cloro	Cl.	35,43	443,20
Bromo	Br.	80,00	1000,00
Yodo	I.	126,00	1575,00
Azoe	Az.	14,00	175,00
Fósforo	Ph.	32,00	400,00
Arsénico	As.	75,00	937,50
Antimonio	Sb.	129,00	1612,50
Carbono	C.	6,00	75,00
Boro	Bo.	10,89	136,21
Silicio	Si.	21,35	266,82
Circonio	Zr.	33,58	419,73

METALES.

Potásio	K.	39,14	489,30
Sódio	Na.	23,00	287,50
Lítio	Li.	6,53	81,66
Bário	Ba.	68,64	858,00
Estróncio	Sr.	43,84	548,00
Cálcio	Ca.	20,00	250,00
Glucinio	Gl.	6,96	87,12
Aluminio	Al.	13,67	170,99
Magnésio	Mg.	12,00	150,00
Tório	Th.	59,50	743,86
Itrio	Y.	32,18	402,51
Cério	Ce.	47,26	590,80
Lántano	La.	48,00	600,00
Dídimo	Di.	»	»
Manganeso	Mn.	27,87	348,68
Uranio	U.	60,00	750,00
Pelopio	»	»	»
Nióbio	»	»	»
Erbio	»	»	»
Térbio	»	»	»
Hierro	Fe.	28,00	350,00
Niquel	Ni.	29,54	369,33
Cobalto	Co.	29,49	368,65
Cinc	Zn.	33,00	412,50
Cádmio	Cd.	55,75	696,77
Cromo	Cr.	26,28	328,50
Vanadio	Vn.	68,46	855,84
Tungsteno	W.	92,00	1150,00
Molibdeno	Mo.	46,00	575,00
Osmio	Os.	99,40	1242,62
Tántalo	Ta.	92,29	1153,62
Titano	Ti.	25,10	314,70
Estaño	Sn.	58,82	735,29
Bismuto	Bi.	106,43	1330,88
Plomo	Pb.	103,56	1294,50
Cobre	Cu.	31,78	396,60

Mercurio.	Hg.	100,00	1250,00
Plata.	Ag.	108,00	1350,00
Rodio	Rh.	52,16	652,00
Irídio.	Ir.	98,57	1232,08
Paládio.	Pd.	53,23	665,47
Ruténio.	Ru.	52,16	652,04
Platino.	Pt.	98,58	1232,08
Oro.	An.	98,18	1227,19

§. 20. Todo lo que acabamos de decir relativamente á los cuerpos simples es igualmente aplicable á los compuestos, segun resulta de las observaciones de Wencel, partiendo de los compuestos binarios mas sencillos hasta subir á las combinaciones mas complejas. Si se toma, por ejemplo, azoato de barita, sal compuesta de:

Acido azoótico.	54
Barita.	76
	130

y se trata por el ácido sulfúrico, se forma un precipitado de sulfato de barita y queda libre el ácido azoótico. La esperiencia nos enseña que es necesario emplear 40 gramos de ácido sulfúrico para desalojar los 54 de ácido azoótico. Este ejemplo es análogo á los anteriores. Los 40 gramos de ácido sulfúrico que hay que emplear son el equivalente de los 54 de ácido azoótico que desalojan, porque estas 40 partes de ácido sulfúrico se unen á la misma cantidad de barita tomada por medida comun. Pero estos 40 gramos de ácido sulfúrico forman con 31 de sosa ó con 47 de potasa, compuestos neutros como el sulfato de barita de que hemos hablado. Si es cierto que las 40 partes de ácido sulfúrico son el equivalente de las 54 del ácido azoótico y que están saturadas por las 31 de sosa ó las 47 de potasa, resulta que las 54 de ácido azoótico deberán saturarse tambien con las 31 de sosa ó las 47 de potasa, y en efecto, esto es lo que sucede. Tambien el azoato de barita y el sulfato de sosa, que ambos son neutros, dejan un líquido neutro despues de su mezcla y su recíproca reaccion: tendremos pues:

76 partes de barita + 54 ácido azoótico = 130 azoato de barita.
31 — de sosa + 40 — sulfúrico = 71 sulfato de sosa.
47 — de potasa + 40 — sulfúrico = 87 sulfato de potasa.

Por consiguiente, segun lo que acabamos de decir, los 130 de azoato de barita serán el equivalente de los 71 del segundo y 87 del tercero y podrán desalojarse mútuamente; de aqui se ha originado otra tercer regla, á saber:

Los cuerpos que se desalojan y se reemplazan observan relaciones constantes.

§. 21. Estas relaciones constantes que existen entre los cuerpos compuestos lo mismo que entre los simples, son tambien equivalentes químicos, pero es menester añadir á la definicion de los equivalentes una circunstancia esencial á saber: que los cuerpos simples pueden unirse en muchas proporciones. Ya hemos visto que

1 gr. de hidrógeno + 8 de oxígeno = 9 de agua.

Del mismo modo:

1 gr. de hidrógeno + 16 de oxígeno = 17 de agua oxigenada

la cantidad de oxígeno que entra en el segundo compuesto es doble de la que entra en el primero.

El ejemplo siguiente es aun mas notable. Tomando:

14 partes de azoe	+ 8 de oxígeno,	se obtiene un gas neutro.		
14	——	+ 16	—	—
14	——	+ 24	—	ácido líquido.
14	——	+ 32	—	—
14	——	+ 40	—	—

Habiendo tomado como cantidad fija uno de los dos cuerpos, vemos que el otro varía en relaciones muy sencillas que son la série de los números 1, 2, 3, 4, 5.

Los cuerpos compuestos nos ofrecen resultados enteramente semejantes; de aqui se deduce una cuarta regla, á saber:

Cuando dos cuerpos se combinan en muchas proporciones, considerando el uno de ellos como unidad, el otro crece en cantidades múltiplas del primero.

Esta es la ley de las *proporciones múltiplas.*

De aqui se sigue que combinándose el azoe en cinco proporciones con el oxígeno para formar cinco óxidos bien definidos: si referimos á una cantidad invariable de oxígeno, las correspondientes de azoe con que forma los cinco óxidos de que acabamos de hablar, tendremos:

8 de oxígeno	+ 14 de	azoe.	Protóxido.	
8	—	+ 7	—	Bióxido.
8	—	+ 4,66	—	Acido azooso.
8	—	+ 3,05	—	— hipoazótico.
8	—	+ 2,08	—	— azoótico.

Si 8 partes de oxígeno representan el equivalente de este cuerpo ¿cuál de los cinco números anteriores adoptaremos por equivalente del azoe? Pues bien: para evitar toda dificultad, los químicos han convenido en esta circunstancia en escojer por equivalente el número que corresponda á la primera combinacion, esto es, á la menos rica en oxígeno. De modo que siempre que pueda unirse al oxígeno cualquier cuerpo metálico ó no metálico en muchas proporciones, tomaremos para representar su equivalente el número que esprese la cantidad ponderable que se une á 8 de oxígeno para formar la combinacion menos oxigenada, representando 8 la cantidad de oxígeno necesaria para neutralizar 1 de hidrógeno, cuyo gas se ha escojido por unidad en razon de su menor densidad.

Los números que representan los equivalentes no son por lo tanto absolutos, son simples relaciones, pero siempre invariables cualquiera que sea la nueva unidad á que se refieran.

NOMENCLATURA QUÍMICA.

§. 22. Despues de establecer estas reglas tan sencillas que presiden á las combinaciones y de que debíamos ocuparnos antes de pasar al estudio de los cuerpos en particular, vamos á esponer los principios del lenguage químico y de la escritura simbólica mediante la cual se pueden representar los cuerpos simples y los diversos compuestos que son susceptibles de formar.

Desde el orígen de la química, encontrando los esperimentadores cuerpos diferentes en apariencia y propiedades, comprendieron toda la importancia de designar, de definir estos cuerpos de modo que pudiesen dar idea á sus sucesores de su verdadera naturaleza. Asi es que para indicar las analogías que existian entre los diferentes sulfatos, los designaron con el nombre de *vitriolos*. Por una

razon semejante dieron la denominacion de *plata córnea, plomo córneo* etc., *manteca de antimonio, manteca de bismuto, manteca de cinc* á las combinaciones del cloro con estos diferentes metales, fundándose en la semejanza que presentan los primeros con la materia córnea y el aspecto butiráceo de los segundos.

Habian, pues, conocido los antiguos químicos la importante necesidad de una clasificacion: y si la que adoptaron al principio presenta grandes imperfecciones, no por eso debemos dejar de reconocer las ventajas que podia ofrecer en aquella época un sistema que tendia á reunir, á aproximar todos los cuerpos que presentaban analogías en sus propiedades y composicion.

Posteriormente Lavoisier y los químicos de su escuela idearon una nomenclatura por medio de la cual se pudiese definir por solo el nombre del cuerpo, no solo las sustancias que contiene sino tambien su modo de estar en él.

El principio de la nomenclatura química de Lavoisier, es el siguiente: todos los compuestos de la naturaleza pueden representarse por dos cuerpos colocados uno al lado de otro, bien sean simples ó compuestos: para formar una sustancia nueva hay siempre asociacion de dos cuerpos que se aproximan hasta cierto punto y cuya *juxta-posicion* hace que se origine el compuesto.

De modo que hay *dualismo, antagonismo* de los séres en la combinacion química; y este dualismo puede por lo tanto representarse perfectamente por medio de una nomenclatura en la que el nombre de cada cuerpo esté compuesto solo de dos nombres; porque si en un compuesto no tenemos verdaderamente mas que dos cuerpos, bastará nombrar los dos para que resulte formado el nombre del compuesto y definido del modo mas exacto y mas completo.

NOMENCLATURA DE LOS CUERPOS SIMPLES.

§. 23. Los cuerpos simples son 62. Debe procurarse en cuanto sea posible darles nombres insignificantes y sobre todo evitar que sean largos, porque se prestan difícilmente á la formacion de palabras compuestas. Tambien se debe huir de nombres que tiendan á indicar alguna de sus propiedades, porque suele parecer á primera vista que es peculiar de un cuerpo una propiedad que despues se vé ser comun á otros muchos. Esto se observa en el oxígeno al que se llamó asi por la propiedad que tiene de formar ácidos, y despues se ha reconocido que otros cuerpos simples gozan de esta misma propiedad; y además el oxígeno constituye igualmente compuestos básicos que como es sabido tienen propiedades inversas precisamente.

Dejamos dicho arriba que los cuerpos simples podian dividirse en dos clases, á saber:

1.ª Clase.—*Metaloides ó cuerpos no metálicos.*

2.ª Clase.—*Metales.*

Esta division fundada al principio en los caractéres esteriores es evidentemente viciosa, porque daría márgen á colocar en la segunda categoría cuerpos que por el conjunto de sus propiedades químicas pertenecen sin duda alguna á la primera. La verdadera distincion que debe hacerse entre estos dos grupos de cuerpos, y que estriba esclusivamente en propiedades químicas, es la siguiente: los metaloides uniéndose con el oxígeno forman compuestos neutros ó ácidos, pero nunca básicos, mientras que los metales forman por lo menos uno de estos.

Hé aquí los nombres de los cuerpos simples:

Metaloides y metales colocados por órden alfabético.

METALOIDES (1).

Arsénico.	Bromo.	Fósforo.	Silicio.
Azoe.	Carbono.	Hidrógeno.	Teluro.
Azufre.	Cloro.	Oxígeno.	Yodo.
Boro.	Fluor.	Selenio.	

METALES.

Aluminio.	Didimo.	Manganeso.	Potasio.
Antimonio.	Erbio.	Mercurio.	Ródio.
Bario.	Estaño.	Molibdeno.	Rutenio.
Bismuto.	Estroncio.	Niobio.	Sódio.
Cadmio.	Glucinio.	Níquel.	Tántalo.
Cálcio.	Hierro.	Oro.	Térbio.
Cério.	Ilmenio.	Osmio.	Titano.
Cinc.	Iridio.	Paladio.	Tório.
Circonio.	Itrio.	Pelopio.	Tungsteno.
Cobalto.	Lantano.	Plata.	Uranio.
Cobre.	Litio.	Platino.	Vanadio.
Cromo.	Magnesio.	Plomo.	

NOMENCLATURA DE LOS CUERPOS COMPUESTOS.

§. 24. A primera vista parece que las combinaciones que pueden originarse de la union de los cuerpos simples entre sí, deberian ser infinitas, pero hay ciertas leyes que limitan su número. Empezaremos por el exámen de las combinaciones binarias resultantes de la union de dos cuerpos simples entre sí, y despues pasaremos á los compuestos mas complejos.

Todo compuesto binario sometido á la accion de la pila se descompone, siempre que la corriente sea suficientemente enérgica: el uno de sus elementos se dirije al polo positivo y el otro al negativo. Como los fluidos eléctricos de nombre contrario se atraen, se ha supuesto que los elementos en el momento de su separacion se hallan en estados eléctricos de nombre contrario á los polos á que se dirijen. Designaremos, pues, con el nombre de *cuerpo electro-negativo* á todo el que se dirija al polo positivo; y por consiguiente llamaremos *electro-positivo* á todo cuerpo que se dirija al polo negativo. Para nombrar un compuesto binario se enunciará primero el cuerpo que hace las veces de elemento electro-negativo y despues el otro, dando al primero la terminacion *uro*.

Cuando se estableció la nomenclatura solo en el oxígeno se reconocia la propiedad de formar ácidos uniéndose con otros cuerpos. Los compuestos oxigenados se dividian en dos grandes clases, *los ácidos* y *los óxidos*: de las que la última comprendia *los cuerpos básicos* ó *bases*, y *los cuerpos neutros* ó *indiferentes*.

Los ácidos son unos cuerpos dotados de sabor mas ó menos ágrio que enro-

---

(1) Entre esta tabla y la de equivalentes que aparece en la pág. 22, se halla la diferencia de estar allí colocados el *antimonio* y el *circonio* entre los metaloides mientras que en esta están entre los metales. (*N. del traductor.*)

jecen la tintura azul de tornasol, y que se combinan con las bases para formar sales.

Las bases tienen sabor urinoso, restituyen el color azul á la tintura de tornasol enrojecida por un ácido y enverdecen el jarabe de violetas: además neutralizan los ácidos y forman sales.

Los cuerpos neutros son aquellos que carecen de los caractéres anteriores.

Nomenclatura de los ácidos.

§. 25. Supongamos que ponemos un cuerpo no metálico, el fósforo por ejemplo, en contacto con el oxígeno atmosférico. Si se eleva un poco la temperatura, se unirán enérgicamente los dos cuerpos con desprendimiento de calórico y de luz: y se producirá un polvo blanco, delicuescente, soluble en todas proporciones en el agua, que enrojece fuertemente la tintura de tornasol, y que presenta todas las propiedades de los cuerpos designados con el nombre de *ácidos*. Si en vez de calentar el fósforo, nos contentamos con dejarle espuesto al aire á la temperatura ordinaria, se producen humos blancos que tienen caractéres distintos de los del cuerpo anterior, pero como él enrojecen la tintura de tornasol. ¿Cuál es el modo de designar estos cuerpos? Se toma el cuerpo que se combina con el oxígeno y se le dá la terminacion *ico* si está saturado de oxígeno y la de *oso* si contiene menor proporcion de él. Asi en el caso presente diremos:

Ácido fosfórico,
Ácido fosforoso.

Al establecer las reglas de la nomenclatura se creia que un mismo cuerpo no podia formar con el oxígeno mas que dos combinaciones ácidas; pero mas adelante se reconoció que podia dar hasta cuatro y cinco, y entonces fué preciso modificar la regla general y se convino en designar el ácido menos oxigenado que el acabado en *oso* anteponiéndole la preposicion *hipo*: del mismo modo se representó el ácido mas oxigenado que el acabado en *ico*, poniendo delante la preposicion *per* ó *hiper*.

Con lo que se formaron:

Ácido. . . . hipo . . . . . oso,
. . . . oso,
. . . . hipo . . . . . ico,
. . . . ico,
. . . . hiper. . . . . ico.

Nomenclatura de los óxidos ó bases.

Los cuerpos que se unen con el oxígeno, no siempre dan orígen á una sustancia ácida. Sustituyamos al fósforo un metal, el potásio por ejemplo, y supongamos que se pone este cuerpo en contacto con agua: la descompondrá, se apoderará de su oxígeno y producirá un cuerpo que á su vez servirá de tipo á un nuevo grupo que tendrá la propiedad de enverdecer el jarabe de violetas, enrojecer el color amarillo de cúrcuma, restituir el color azul á la tintura de tornasol enrojecida; en una palabra, dotado de las propiedades de los cuerpos que hemos designado con el nombre de *álcalis*. Diremos en este caso;

Oxido de potasio,

Pero como siempre que un metal se combina en muchas proporciones con el oxígeno, la combinacion tiene lugar en relaciones sencillas y segun la ley de las proporciones múltiplas, se dá á la menos oxigenada el nombre de *protóxido* y á las demas los de *sesquióxido, bióxido, trióxido* etc., segun que contengan 1 1[2, 2, 3 veces etc. mas óxido que el *protóxido*.

Asi es que el manganeso que forma con el oxígeno tres combinaciones no ácidas en las que las cantidades de oxígeno están entre sí en la proporcion de 1, 1 1[2, 2, respecto de la misma cantidad de metal, dá orígen á tres cuerpos que designaremos con los nombres de

Protóxido de manganeso,
Sesquióxido de manganeso,
Bióxido de manganeso.

Algunas veces se dá al óxido mas oxigenado el nombre de *peróxido*.

Cuando la combinacion resultante de la union de los cuerpos simples con el oxígeno carece de las propiedades que sirven para caracterizar los ácidos y las bases, que es indiferente ó neutra, se designa simplemente con el nombre de óxido; asi decimos

Oxido de carbono ,
Oxido de fósforo ,

para designar los compuestos indiferentes formados por el carbono y el fósforo.

Nomenclatura de las sales.

§. 27. Combinándose los ácidos con los óxidos básicos dan origen á compuestos que se designan con el nombre de *sales*. Para formar los nombres de estas se combina el del ácido con el de la base, de manera que el nombre del primero determine el género y el de la segunda la especie. Cuando el nombre del ácido termina en *oso*, el nombre genérico de la sal termina en *ito*; y por el contrario este acabará en *ato*, cuando la terminacion de aquel sea en *ico*. Diremos pues:

Sulfito de protóxido de hierro,
Sulfato de protóxido de hierro,
Hiposulfito de sosa,
Hiposulfato de sosa.

Esta ley de las proporciones múltiplas que se observa en la formacion de los compuestos binarios rige tambien en la de los compuestos salinos: asi es que el ácido sulfúrico, forma con la potasa dos combinaciones que contienen estas sustancias en tales proporciones, que suponiendo la cantidad de potasa invariable, las cantidades de ácido sulfúrico son entre sí como 1 á 2. Designando la primera de estas combinaciones, la neutra, con relacion á los reactivos de color, con el nombre de

Sulfato de potasa;

llamaremos á la segunda

Bisulfato de potasa:

y si se descubriese una tercera que contuviese una cantidad triple de ácido sulfúrico se la llamaría

Trisulfato de potasa.

Se conocen tres combinaciones de ácido oxálico y de potasa, que para una misma cantidad de esta, contienen el ácido oxálico en proporciones representadas por los números 1, 2, 4 y se designan con los nombres de

Oxalato de potasa,
Bioxalato de potasa,

Cuadroxalato de potasa.

Hay sales que encierran una proporcion de base mayor que la que éntra en la sal neutra, y se las designa con el nombre de *sales básicas ó subsales.*

La ley de las proporciones múltiplas en estos compuestos es la misma que en las sales ácidas; diremos pues:

Sulfato de hierro,
Tri-subsulfato ó sulfato tribásico de hierro.

Designando con el segundo nombre una sal que contiene tres veces mas base que la primera.

Como el agua se conduce al modo de un verdadero ácido relativamente á las bases fuertes, y al modo de una base respecto de los ácidos enérgicos, diremos en el primer caso:

Hidrato de potasa,
Hidrato de sosa,
Hidrato de protóxido de manganeso.

Y en el segundo:

Ácido fosfórico monohidratado,
Ácido fosfórico bi-hidratado,
Ácido fosfórico tri-hidratado.

§. 28. Cuando se combinan los cuerpos no metálicos entre sí ó con los metales, dan origen á compuestos que se designan nombrando primero al elemento electro-negativo que determina el género y terminado por la palabra *uro*, y á su continuacion el elemento electro-positivo que determina la especie. Asi es que para nombrar las combinaciones del cloro, del yodo, del azufre y del fósforo con el hierro, diremos:

Cloruro de hierro,
Yoduro de hierro,
Sulfuro de hierro,
Fosfuro de hierro.

Como el hierro forma con el azufre tres combinaciones definidas en las que las cantidades de azufre están en la relacion de 1, 1 1|2 y 2 respecto de una misma cantidad de hierro, la nomenclatura de estos compuestos se formará segun la regla adoptada para los óxidos; de manera que se dirá:

Protosulfuro de hierro,
Sesquisulfuro de hierro,
Bisulfuro de hierro.

El cloro, el yodo, el bromo y el azufre forman con el hidrógeno combinaciones ácidas: y en lugar de darles los nombres de cloruro, bromuro, yoduro, sulfuro de hidrógeno, diremos:

Ácido clorídrico,
Ácido bromídrico,
Ácido yodídrico,
Acido sulfídrico.

§. 29. El cloro, el bromo, el yodo y el azufre unidos con los metalóides ó con los metales constituyen compuestos que unas veces hacen papel de bases y otras de ácidos y por consiguiente pueden unirse al modo de las combinaciones oxigenadas para formar verdaderas sales.

A las combinaciones de los cloruros entre sí se les dá el nombre de *clorosales*, y á las resultantes de la union de dos sulfuros, el de *sulfosales.*

Si se quieren representar las combinaciones de los dos cloruros de mercurio que hacen papel de ácido con el cloruro de potasio, el cual se conduce como una base, se dirá:

Cloromercurito de cloruro de potasio,
Cloromercurato de cloruro de potasio.

Del mismo modo, para designar las combinaciones formadas por los dos sulfuros de arsénico con el de sodio, deberá decirse:

Sulfoarsenito de sulfuro de sodio,
Sulfoarseniato de sulfuro de sodio.

§. 30. Por último, los metales forman combinaciones á las que se dá el nombre de aleaciones. Se dice pues; *aleacion de cobre y estaño; aleacion de antimonio y de plomo, aleacion de plomo y estaño.* Cuando el mercurio es parte constituyente de la aleacion, esta recibe el nombre de *amalgama:* así para designar un compuesto de plata, oro y mercurio se dice, *amalgama de oro y plata.*

NOMENCLATURA SIMBÓLICA.

§. 31. Fácil es conocer que si se quisiera escribir los nombres de los cuerpos simples y compuestos para representar las reacciones á que pueden dar orígen seria sumamente difuso: por cuya razon Berzelius tuvo el feliz pensamiento de crear una nomenclatura simbólica por medio de la cual se pudiesen indicar no solamente los nombres de los elementos y el modo de considerar su reunion, sino además sus cantidades respectivas, lo cual hizo espresando los pesos de los equivalentes por medio de signos á los que acompañó la indicacion de sus nombres.

De modo que H, O, S, Fe, Pb, Ag; no solamente son un modo abreviado de escribir los nombres de Hidrógeno, Oxígeno. Azufre, Hierro, Plomo, Plata, sino que además espresan los números 1, 8, 16, 28; 104, 108 que representan los equivalentes de estos cuerpos. Poniendo un esponente encima de cada uno de estos símbolos, se espresará el número de los equivalentes que entran en la combinacion.

Así el azoe, forma con el oxígeno cinco combinaciones distintas que para cada equivalente de azoe contienen; 1, 2, 3, 4, 5 equivalentes de oxígeno, las cuales representaremos por las fórmulas siguientes:

Protóxido de azoe.	$AzO.$
Bióxido de azoe.	$AzO.^2$
Ácido azooso.	$AzO.^3$
Ácido hipoazótico.	$AzO.^4$
Ácido azoótico.	$AzO.^5$

El agua está formada de equivalentes iguales de hidrógeno y oxígeno, cuya composicion espresaremos por la fórmula:

$$HO.$$

La composicion del bióxido de hidrógeno se espresará por consiguiente escribiendo:

$$HO.^2$$

SO^2 y SO^3 espresan la composicion de los ácidos sulfuroso y sulfúrico anhidros. SO^3,KO; SO^3,FeO representan las fórmulas del sulfato de potasa y del sulfato de protóxido de hierro. Si queremos espresar que en una reaccion intervienen dos equivalentes de sulfato de protóxido de hierro, escribiremos 2 (SO^3,FeO). Para indicar que empleamos 4 equivalentes de ácido azoótico hidratado, pondremos 4 (AzO^5,HO). El coeficiente colocado delante de la fórmula química indica el número de equivalentes empleados de la sustancia.

Las nociones que acabamos de dar bastarán para hacer comprender por medio de las ecuaciones químicas, las reacciones que desarrollaremos en las lecciones siguientes:

LECCION TERCERA.

OXÍGENO. — HIDRÓGENO.

Oxigeno.—Diferentes modos de prepararle.—Propiedades físicas y químicas.—Hidrógeno.—Descripcion de los procedimientos empleados en su preparacion.—Propiedades.—Exámen de las diversas circunstancias en que se combinan el hidrógeno y el oxígeno.

OXÍGENO.

§. 32. El oxígeno, llamado asi porque se creyó que era el único cuerpo capaz de dar orígen á ácidos, se llamaba antes de la nomenclatura *aire vital, aire de fuego, aire deflogisticado.*

Es uno de los cuerpos esparcidos con mas abundancia en la naturaleza, entra en la composicion del aire atmosférico en cantidad de 1|5 del volúmen de este: además es uno de los componentes del agua y de la mayor parte de los compuestos orgánicos é inorgánicos.

Aunque el oxígeno no se halla en el aire atmosférico sino en el estado de simple mezcla con el azoe no se ha podido, sin embargo, obtenerle de una manera directa separándole de este último cuerpo hasta hace muy poco tiempo, lo cual depende de que el oxígeno posee afinidades muy enérgicas al paso que el azoe por el contrario solo tiene propiedades negativas. Juan Rey, médico, fué el primero que descubrió que calcinando en contacto del aire algunos metales como el plomo, el estaño y el cobre esperimentaban una profunda modificacion, aumentaban notablemente de peso y perdian por completo su brillo metálico transformándose en productos que los alquimistas designaban con el nombre de *cales metálicas.*

Calentado el mercurio por mucho tiempo en contacto del aire se cubre de un polvo de color rojo de ladrillo, designado con el nombre de *precipitado per se,* que no es mas que una combinacion de mercurio y de oxígeno; si se calienta mas fuertemente este precipitado rojo vuelve á aparecer el mercurio en forma metálica y se desprende el oxígeno. Bayen fué el primero que hizo esta esperiencia, pero Priestley fué el que observó que el aire desprendido era del todo diferente del aire comun; á él pues verdaderamente es á quien se debe el descubrimiento.

Para recojer el gas se introduce cierta cantidad de óxido rojo de mercurio en una retortita de vidrio que se calienta en un hornillo y á cuyo cuello se

adapta un tubo encorvado que vá á parar debajo de una campana llena de agua. (Fig. 1.ª) A medida que se produce el gas, espulsa este líquido ocupando su lugar y viene á reunirse dentro de la campana que descansa sobre una cápsula de barro ó cazuela agujereada por el centro y por un costado, que es por donde entra el tubo.

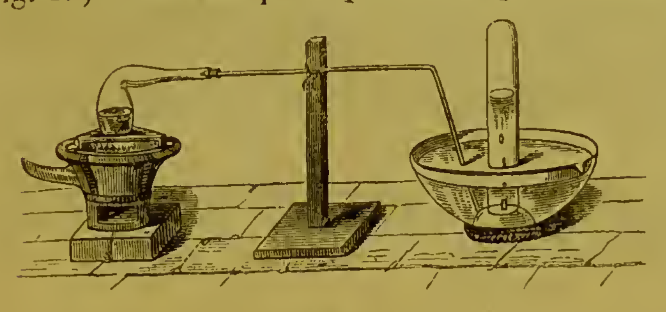


Figura 1.ª

§. 33. Este método es sumamente sencillo, y sin embargo no es el que conviene emplearpor razon del alto precio del óxido de mercurio. Se reemplaza ventajosamente con otro óxido que nos ofrece en abundancia la naturaleza, á saber, el bióxido ó peróxido de manganeso. Para ello se toma un peróxido de manganeso, limpio en cuanto sea posible de materias estrañas, y despues de pulverizado, se llenan de él cerca de las tres cuartas partes de una retorta de grés á cuyo cuello se adapta un tubo para conducir gases.

Colocada la retorta en el laboratorio de un horno de reverbero, se calienta gradualmente hasta enrojecerla. El calórico disminuye la afinidad del oxígeno para con el manganeso, al mismo tiempo que aumenta la fuerza espansiva de este gas, y no tarda en llegar el momento en que roto el equilibrio de los elementos del óxido, empieza la descomposicion. El gas se desprende, y como es muy débil su solubilidad en el agua, se le puede recojer en frascos llenos de este líquido puestos boca abajo sobre el tubo de desprendimiento.

Cien partes en peso de peróxido de manganeso contienen 63,33 de manganeso metálico y 36,64 de oxígeno. Si se prolonga la operacion al calor rojo mientras siga desprendiéndose gas, se recojen 12 partes poco mas ó menos, es decir, el tercio de la cantidad total de oxígeno contenida en este óxido. Examinando el resíduo que queda en la retorta despues de fría, se halla una materia pulverulenta de color de tabaco de polvo. La análisis de esta sustancia demuestra que es un compuesto definido de protóxido y de sesquióxido de manganeso.

Un quilógramo de peróxido de manganeso dá cerca de 122 gramos de oxígeno por este procedimiento, ó sean 85 litros de gas á la temperatura de 0.° y bajo la presion de 0,76 metros. El peróxido de manganeso natural contiene con frecuencia carbonato de cal, resultando de aqui que el oxígeno obtenido suele estar mezclado con algo de ácido carbónico que disminuye su poder comburente. Basta para purificarle hacerle atravesar por un líquido alcalino, como por ejemplo, una disolucion de potasa cáustica ó una lechada de cal.

§. 34. Tambien se puede sacar oxígeno del peróxido de manganeso por otro método que dá una cantidad mayor de gas que el anterior. Para ello se introduce en un balon de vidrio peróxido de manganeso finamente pulverizado y ácido sulfúrico concentrado, y se calienta la mezcla con precaucion. (Figura 2.ª)

La descomposicion se efectúa á una temperatura no muy elevada, desprendiéndose el oxígeno, que se puede recojer adaptando al cuello del balon un tubo cuya estremidad opuesta va á parar debajo de frascos llenos de agua. Es una de las reacciones mas sencillas: el ácido, en virtud de su afinidad para con el protóxido de manganeso, opera la descomposicion del bióxido apoderándose del protóxido y dejando en libertad el esceso de oxígeno. Se vé que por este procedimiento, el peróxido de manganeso dá mas gas que por el anterior, puesto que cede la mitad del oxígeno que contiene, mientras que por el primero no se saca

mas que la tercera parte. Es conveniente, lo mismo en este procedimiento que en el anterior, hacer pasar el gas por un líquido alcalino para privarle del ácido carbónico que pudiera estar mezclado con él.

Estas dos reacciones pueden esplicarse fácilmente por medio de fórmulas químicas: en efecto, resulta:

$$1.^\circ \quad 3\,MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2 = (MnO,\ Mn^2O^3) + O_2$$
$$2.^\circ \quad SO^3 + MnO^2 = SO^3,\ MnO + O.$$

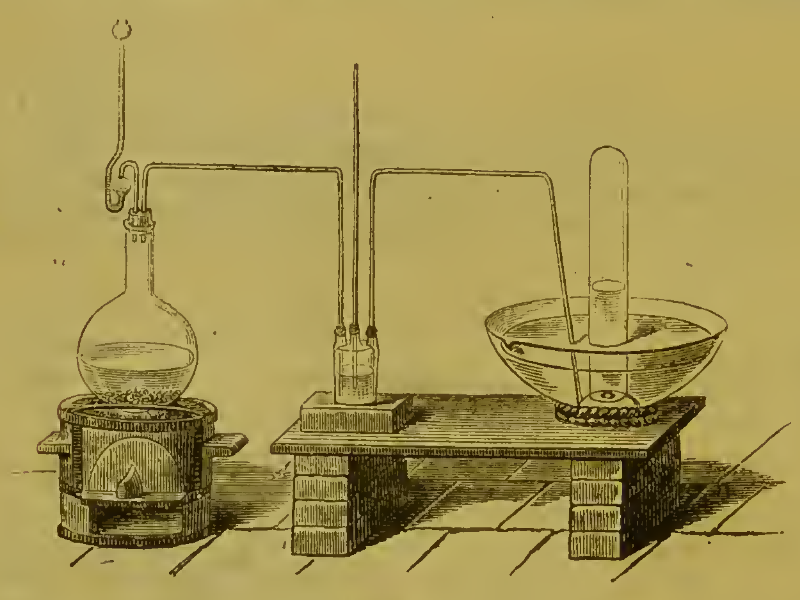


Figura 2.ª

§. 35. En la esperiencia antecedente se puede reemplazar el peróxido de manganeso con ciertas sales, cuyo ácido perdiendo una parte de su oxígeno forma un compuesto mas estable, capaz de unirse al ácido sulfúrico. La sustancia mas á propósito al efecto es el bicromato de potasa; el ácido crómico abandona la mitad de su oxígeno, y reducido al estado de sesquióxido de cromo forma con el ácido sulfúrico el compuesto $3\ SO_3,\ CrO^3$.

La preparacion del oxígeno por medio de la accion recíproca del ácido sulfúrico y del bicromato de potasa, puede esplicarse por la ecuacion:

$$2CrO^3,KO + 4\,(SO^3,HO) = 3SO^2 + Cr^2O^3 + SO^3,KO + 3O + 4HO.$$

Un quilógramo de bicromato de potasa dá 160 gr. de oxígeno ó sea 112,5 litros.

§. 36. El oxígeno se obtiene igualmente por medio del clorato de potasa: y aun este es el cuerpo á quien debe darse la preferencia para obtener un gas purísimo. Para ello se introduce la sal en una retortita de vidrio que se calienta gradualmente. La sal empieza por fundirse, y á poco rato se manifiesta en ebulicion, que cada vez aumenta de intensidad, y el gas se desprende en abundancia. Acabada la descomposicion, la masa se solidifica repentinamente. Se puede activar esta descomposicion mezclando con el clorato de potasa un poco de peróxido de manganeso; pero entonces debe conducirse la operacion con mucho cuidado, porque sinó podria ser tan brusca la desunion de los elementos, que produjese una esplosion: el óxido de manganeso solo ejerce aqui una accion de influencia.

Cien partes de clorato de potasa contienen 39,16 de oxígeno, que abandonan enteramente mediante la calcinacion; se vé, pues, que á igualdad de peso este cuerpo deja desprender por la accion del calor una cantidad de oxígeno que esce-

de del triplo de la que dá el óxido de manganeso puro. La reaccion puede esplicarse por la fórmula

$$ClO_5,KO=ClK+6O.$$

Un quilógramo de clorato de potasa, produce 274 litros de oxígeno.

§. 37. Por último, M. Boussingault ha llegado recientemente á quitar al aire el oxígeno que contiene, resolviendo el problema tanto tiempo buscado: estraer directamente el oxígeno de la atmósfera que nos rodea.

Se ha aprovechado del hecho de que la barita ó protóxido de bario puede, auxiliada por la influencia de una temperatura no muy elevada, transformarse en bióxido fijando un equivalente de oxígeno, el cual puede perder á una temperatura mas alta regenerándose de nuevo la barita primitiva. La esperiencia se hace del modo siguiente: (fig. 3) A es un frasco en el que se introduce una corriente

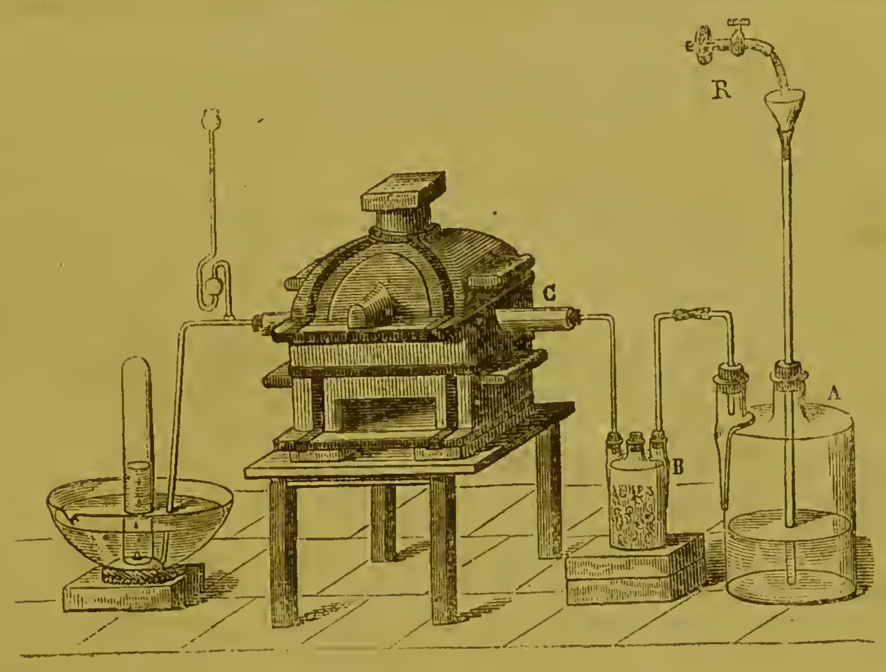


Figura 3.ª

de agua á fin de lanzar fuera el aire que contiene otro frasco B lleno de cloruro de cálcio. Este aire desecado va á parar á un tubo de porcelana C de grueso calibre, colocado horizontalmente en un horno de reverbero y lleno de barita cáustica: un tapon de corcho une este tubo con otro de vidrio que conduce el gas á una cuba neumática donde puede recojerse. Se rodea el tubo de porcelana de carbon vejetal, y cuando este está bien encendido se cierra la puerta del cenicero y se tapa con un ladrillo la chimenea del reverbero; con lo que hallándose entonces la barita á un calor rojo muy oscuro, estará en las condiciones convenientes para transformarse en bióxido de bario si se hace pasar por ella una corriente de aire.

En efecto, examinando el gas recojido en esta esperiencia, es fácil convencerse de que apaga una luz y no enturbia el agua de cal; en una palabra, de que tiene las propiedades del azoe. Cuando la corriente de aire ha durado algun tiempo, por ejemplo, un cuarto de hora, no hay mas que cerrar la llave R para impedir que éntre mas, y destapar todas las demás aberturas: la temperatura se aumenta y no tarda en producirse un nuevo desprendimiento gaseoso; pero este gas, al contrario del que se desprendia anteriormente, aviva la combustion de los cuerpos que tienen algun punto en ignicion y manifiesta todos los caractéres del gas oxígeno mas puro.

Si por este procedimiento se quiere recojer oxígeno en gran cantidad, se con-

tinúa la corriente del aire mientras siga saliendo azoe: luego que este cesa se adapta á un gasómetro el tubo que conduce el gas y se hace desprender oxígeno. M. Boussingault se ha cerciorado de que una misma barita podía servir muchas veces para fijar el oxígeno, habiendo repetido la esperiencia hasta diez y siete veces; pero pasado este punto, ha visto que la barita pierde su propiedad de formar bióxido de bario, y es preciso reemplazarla con otra nueva.

§. 38. Sea cualquiera el procedimiento empleado para su preparacion, el oxígeno tiene las propiedades siguientes: Es un gas incoloro, inodoro, insípido y permanente: á lo menos hasta el dia no se le ha podido liquidar ni solidificar, aun á la temperatura de 110° y bajo una presion de 40 atmósferas. Su densidad es de 1,1057; un litro de este gas pesa 1,437 gr.: el agua disuelve cerca de $\frac{45}{1000}$ de su volúmen á la temperatura ordinaria; comprimiéndole fuertemente en el eslabon neumático, se eleva su temperatura lo suficiente para quemar las materias grasas del piston, lo cual ha dado orígen á pensar que se hacia luminoso en esta circunstancia.

Es eminentemente respirable y el único cuerpo capaz de sostener esta funcion vital: tambien mantiene la combustion y enciende los cuerpos de naturaleza orgánica, tales como una astilla de madera y el pávilo de una bujía recien apagada que solo presenten algunos puntos en ignicion. El carbono y el hidrógeno de estas materias se combinan en este caso con el oxígeno para formar ácido carbónico y agua, desarrollándose una gran cantidad de calórico. El azufre y el fósforo dan resultados semejantes: este último arde produciendo una luz brillantísima.

Reemplazando estos cuerpos con ciertos metales, como el hierro por ejemplo, no se producirá fenómeno alguno en frio, y aun si el oxígeno está seco podria conservarse en él indefinidamente sin alterarse; pero si se enrojece el metal por un punto, se verifica la combinacion con tanta energía, que dá orígen á un enorme desprendimiento de calor que se manifiesta por una incandescendencia de las mas vivas: el metal se inflama y arde despidiendo chispas en forma de penachos brillantísimos. La temperatura que se desarrolla en estas circunstancias es tan alta, que si se hace el esperimento en una campana puesta boca abajo sobre un plato de porcelana que contenga algunos centímetros de agua, los glóbulos metálicos desprendidos pueden incrustarse en el barniz de la porcelana despues de atravesar el agua.

El cuadro siguiente representa las cantidades de calórico desprendidas en la combustion de algunos cuerpos simples en el oxígeno, conservándose la misma cantidad de este cuerpo y variando los pesos de los demás con relacion á sus equivalentes.

8 gr. de oxígeno desprenden con	1 gr. de hidrógeno. . . .	35,000	cal.
»	3 gr. de carbono.	23,000	»
»	8 gr. de azufre.	15,000	»
»	33 gr. de zinc.	42,000	»
»	29 gr. de estaño	38,000	»
»	21 gr. de hierro.	35,000	»
»	43 gr. de antimonio.	32,000	»
»	30 gr. de nikel. . .	32,000	»
»	30 gr. de cobalto. . .	32,000	»
»	32 gr. de cobre.	21,000	»

§. 39. Sometiendo el oxígeno húmedo á la accion de los vapores del fósforo, segun ha observado M. Schoenbein, ó haciendo atravesar chispas eléctricas por una masa de este gas puro y seco, como lo han reconocido M. Edmond Becque-

rel y Fremy, adquiere propiedades nuevas y muy interesantes por cierto: se produce en estas circunstancias un cuerpo á que se ha dado el nombre de *ozono*, y que probablemente no es mas que un estado dimórfico del oxígeno, análogo por lo demás al que presentarán otros cuerpos simples no metálicos, principalmente el azufre y el fósforo. El oxígeno procedente de la descomposicion del agua por la pila, goza de las mismas propiedades que el que ha estado sometido á las influencias predichas.

Colocado el oxígeno en las condiciones que acabamos de enumerar, se halla en un estado particular de actividad química, en virtud del cual se encuentra en aptitud de efectuar combinaciones y de producir descomposiciones que de ningun modo podria verificar en su estado ordinario. Así es que, al modo del cloro y el yodo, adquiere la propiedad de destruir con gran rapidez las materias colorantes de orígen orgánico. En presencia del agua se combina directamente el *oxígeno ozonizado* (así llamaremos al oxígeno en ese estado particular) con el cloro, el bromo y el yodo, transformándolos en ácidos clórico, yódico y brómico. Bajo la influencia de una base enérgica se une directa y rápidamente con el azoe produciendo azoatos.

Hace pasar la mayor parte de los metales al máximum de oxidacion, y convierte un gran número de sulfuros en sulfatos; por último, desaloja inmediatamente al yodo de su combinacion con los metales, como lo demuestra la esperiencia siguiente:

Si se introduce oxígeno puro y seco en un tubo de vidrio en el que se haya puesto préviamente una tira de papel almidonado impregnado de una disolucion de yoduro de potasio, ningun fenómeno particular se producirá: pero si se hacen atravesar por el gas algunas chispas eléctricas, al momento se verá al papel tomar color azul, á consecuencia de haber quedado libre el yodo y de su reaccion sobre el almidon. Estos hechos son indudablemente muy estraños, pero están perfectamente demostrados por multitud de hábiles observadores para que pueda creerse que son resultado de una pura ilusion. Al ver al oxígeno puro y seco transformarse completamente en ozono, como lo han observado MM. Becquerel y Fremy en muchas esperiencias, no es posible dudar de que el cuerpo que se manifiesta con tan singulares propiedades sea una simple modificacion del oxígeno.

Hidrógeno.

§ 40. El descubrimiento del hidrógeno fecha de fines del siglo XVI; pero solo se tenian de él nociones vagas é incompletas, cuando en 1778 estudió Cavendish sus principales propiedades. Bergmann ya habia demostrado anteriormente que las limaduras de hierro puestas sobre mercurio en contacto del agua y resguardadas del aire desprendian burbujas de un gas inflamable, si bien solo habia logrado obtenerle en pequeñísima cantidad; pero á Cavendish es á quien se debe el lauro de haber establecido la existencia del hidrógeno de un modo incontestable y de habernos dado á conocer sus principales caractéres.

El nombre de este cuerpo indica suficientemente que es uno de los principios constituyentes del agua, líquido que en efecto es una combinacion de hidrógeno y oxígeno. Jamás se le encuentra en estado libre; pero entra en un gran número de compuestos: no hay sustancia orgánica que no contenga proporciones mas ó menos notables de él. El modo mas sencillo de procurársele está reducido á estraerle del agua. Para ello se somete esta á la accion de sustancias muy ávidas de oxígeno que apoderándose de él dejan en libertad el hidrógeno. Este método es tambien el único que se usa, pero empleando al intento diversos procedimientos que vamos á describir sucesivamente.

§ 41. Algunos metales, como el potasio y el sodio, descomponen el agua á la

temperatura ordinaria uniéndose con el oxígeno y desalojando el hidrógeno cuyo lugar entran á ocupar. Para efectuar esta operacion se pone boca abajo sobre la cuba hidrárgiro-neumática una campana llena de mercurio y á cuya parte superior se hace llegar primero una pequeña cantidad de agua, y despues un glóbulo de potasio. Apenas se halla este último en contacto con el agua se verifica la descomposicion con tal rapidez é intensidad, que se pone candente: al mismo tiempo el gas que se forma empuja hácia abajo el agua y el mercurio, pudiendo él llenar enteramente la campana si se hubiese empleado bastante cantidad de metal.

Este procedimiento, aunque muy sencillo, jamás se practica en los laboratorios por razon del precio del potasio; es mas ventajoso reemplazar este con otros metales comunes, como el cinc ó el hierro; pero estos no son capaces de descomponer el agua á la temperatura ordinaria, y por consiguiente es necesario hacer que llegue en forma de vapor sobre el metal, fuertemente calentado. Para conseguirlo se coloca en el laboratorio de un horno de reverbero un cañon de fusil ó un tubo de porcelana en el que se han colocado de antemano algunos alambres de hierro: á una de sus estremidades se adapta una retorta de vidrio mediada de agua, y á la otra un tubo encorvado para recojer gases.

Enrojecido el hierro y calentada el agua de la retorta hasta la ebulicion, el vapor de esta que atraviesa el tubo es descompuesto por el metal: su oxígeno, fijándose en este, dá orígen á un compuesto muy estable que queda en el tubo, miéntras que, libre ya el hidrógeno, se desprende y puede recojerse en campanas llenas de agua ó de mercurio.

§. 42. Por lo comun se usa para preparar el hidrógeno un procedimiento muy sencillo y espedito, que consiste tambien en sacarlo del agua por la accion de un metal, solo que en vez de emplear una temperatura alta como en la esperiencia anterior, se opera en frio, favoreciendo la descomposicion mediante la intervencion de un ácido. Para ello se toma un frasco de dos bocas, en el que se pone agua hasta llenar cerca de sus dos tercios, y despues se añade cinc en granalla. Á una de las bocas se adapta un tubo encorvado propio para recojer gases, y á la otra un tubo recto terminado en embudo, que llega hasta el fondo del frasco y sale fuera de él de 15 á 20 centímetros. Puesto todo asi, se empieza á echar ácido sulfúrico concentrado por el embudo del tubo, teniendo cuidado de añadirle en porciones pequeñas. Luego que se ponen en contacto el agua, el ácido y el metal, se manifiesta una viva efervescencia, y el hidrógeno sale por el tubo encorvado. Si el desprendimiento fuese muy lento, se añade ácido, y por el contrario se dejará de añadir cuando se vea que aquel es muy violento. El gas se puede recojer fácilmente en la cuba de agua, porque es muy poco soluble en este líquido. La reaccion se esplica con gran facilidad admitiendo que se ha producido un simple fenómeno de sustitucion habiendo ocupado el cinc el lugar del hidrógeno al que desaloja.

Un kilógramo de cinc tratado por el ácido sulfúrico diluido dá 338 litros de hidrógeno á la temperatura de 0.° y bajo la presion de 76 centímetros.

Las reacciones precedentes pueden esplicarse muy bien por estas ecuaciones:

$$2HO + K = KO, HO, + H.$$
$$3Fe + 4HO = Fe^{3}O^{4} + 4H.$$
$$SO_3, HO + Zn = SO^{3} ZnO + H.$$

A veces se sustituye al cinc en este último procedimiento un metal mas barato, por ejemplo las limaduras de hierro; pero esto tiene el grave inconveniente de que siendo poco soluble en agua cargada de ácido el sulfato de hierro, se deposita en la superficie del metal, y al modo de un barniz impide el contacto ulterior de los cuerpos cuya reaccion se busca, y no tarda en detenerse la accion.

§. 43. El hidrógeno preparado por el último método tiene siempre materias estrañas debidas á las impuridades del cinc y del hierro; porque conteniendo á veces estos metales arsénico, azufre, fósforo y siempre carbono, se unen estos diversos elementos al hidrógeno naciente, dando orígen á compuestos gaseosos que se mezclan con el hidrógeno y alteran su pureza. Para purificarle se le hace pasar por tubos en U (figura 4.ª) que contengan piedra pomez ó fragmentos de vidrio empapados en disoluciones de azoato de plomo, sulfato de plata y potasa cáustica: el primero retiene el ácido sulfúrico; el segundo el hidrógeno fosforado y el arseniado; y el tercero el hidrógeno carbonado. Para obtenerle perfectamente seco, no hay mas que hacerle pasar por pedazos de cloruro de calcio ó por piedra pomez empapada en ácido sulfúrico concentrado.

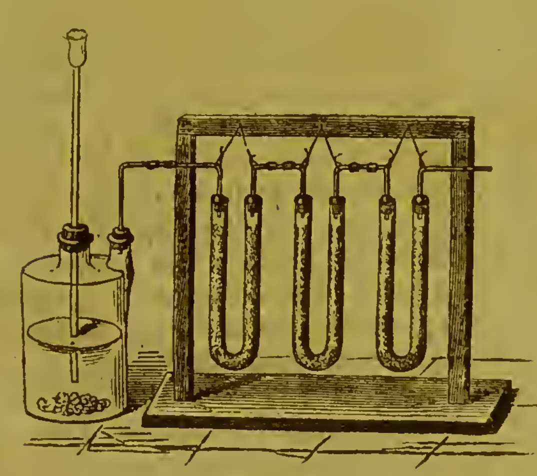


Figura 4.ª

§. 44. Sea el que quiera el procedimiento seguido en su preparacion, el hidrógeno se presenta con las propiedades siguientes: Es un gas incoloro, inodoro y completamente insípido; es el mas ligero de todos los gases: asi es que, tomando por unidad la densidad del aire, la del hidrógeno está representada por el número 0,06926: es pues 14 1/2 veces mas ligero que el aire y 16 veces mas que el oxígeno. Esta propiedad del hidrógeno se ha utilizado para la construccion de globos aerostáticos. Tambien se puede poner en evidencia la diversa densidad entre el hidrógeno y el aire, por medio de una esperiencia bien sencilla. Para este fin se toman dos campanas cuyas bocas sean casi iguales, se llena una de aire y otra de hidrógeno y se las coloca boca con boca poniendo en la parte inferior la que contiene el aire y en la superior la del hidrógeno. Si se inclinan poco á poco de modo que vengan á ocupar una posicion inversa, es fácil de cerciorarse al poco tiempo de que la que contenia el aire está ahora llena de hidrógeno. Un litro de gas hidrógeno seco á 0.° y bajo la presion de 76 centímetros, pesa 0, 0896.

Hasta el dia ha resistido á los frios mas intensos y á los medios de compresion mas enérgicos de que puede disponer el hombre con objeto de liquidarle y mas aun de solidificarle.

§ 45. El hidrógeno presenta curiosos fenómenos de endósmosis que le distinguen de todos los demás gases por su intensidad; asi es que es imposible conservarle en campanas que tengan las menores rajas ó hendiduras, ni en frascos tapados, bien sea con una lámina de goma elástica ó con una membrana animal, pues en tales casos se marcha dando entrada al aire, si bien la cantidad de hidrógeno que se escapa es mucho mas considerable que la de aire que entra á reemplazarle. Es imposible, por lo tanto, conservar el hidrógeno puro en vejigas ó en membranas vejetales y animales.

Esta propiedad no es esclusivamente peculiar del hidrógeno, sino que es mucho mas sobresaliente en él que en los demás gases por razon de su escasa gravedad específica. Se ha demostrado en efecto con bastante precision que las cantidades de gas que atraviesan una membrana animal están en razon inversa de las raices cuadradas de sus densidades. De modo que siendo la densidad del hidrógeno 14 1/2 veces menor que la del aire, dará paso una membrana á 4 veces mas hidrógeno que aire: y esta es una de las razones por que se ha re-

nunciado al uso de este gas para llenar los globos; porque se ha visto que se marchaba con demasiada rapidez.

Este hecho se puede demostrar del modo mas sencillo. Colóquese en medio de una gran campana llena de hidrógeno un globito dorado de esos que son tan comunes en el dia y que están formados de una ligera lámina de goma elástica; comprímasele atándole un hilo delgado en el sentido de unos de sus círculos máximos; al dia siguiente el hilo habrá dejado una señal ó ranura socavada en toda la superficie que cubre, y pasados dos dias se habrá hundido, ocultándose enteramente por efecto del desarrollo de los dos hemisferios en que divide la esfera.

§ 46. El hidrógeno es inflamable, pero apaga los cuerpos en combustion que se introducen en él. Para evidenciar esta propiedad no hay mas que tomar una campana llena de hidrógeno, teniendo cuidado de tenerla boca abajo para que el gas, que es muy ligero, no se marche. Arrimando una bujía á la boca de la campana el gas se inflama repentinamente produciendo una pequeña detonacion por razon del aire con que está mezclado y cuya entrada ha sido imposible evitar. Pero si en vez de arrimar la bujía, se introduce esta dentro de la campana, se apaga al momento, lo que prueba claramente que el hidrógeno no es apropósito para mantener la combustion. Tampoco lo es para sostener la vida de un animal, pues que no tarda este en perecer asfixiado en uua atmósfera de dicho gas.

La combustibilidad del hidrógeno puede tambien demostrarse por medio de un aparato muy sencillo, conocido con el nombre de *lámpara filosófica*. Este aparato (fig. 5.ª) se reduce á un frasco de dos bocas enteramente igual al que sirve para preparar el hidrógeno por medio del cinc y del ácido sulfúrico; solo que el tubo destinado á dar salida al gas está reemplazado por otro recto adelgazado sutilmente por su estremidad superior. Aproximando la llama de una bujía á esta estremidad se inflama el chorro de gas dando una luz muy débil, á pesar de que esta combustion determina una gran elevacion de temperatura. La razon de la poca claridad de esta llama, depende de la falta de un cuerpo sólido en su interior. En efecto; en una lámpara ó bujía lo que dá brillo á la llama son las partículas sólidas que están en suspension en ella y que por el calor desarrollado en el acto de la combustion adquieren la temperatura del rojo vivo. La luz tan clara que produce el gas que se usa para el alumqrado es debida igualmente á los vapores combustibles que lleva consigo, que, no encontrando bastante oxígeno en el aire para quemarse completamente, dejan depositar carbon muy dividido que produce el mismo efecto que en las lámparas ó en las bujías.

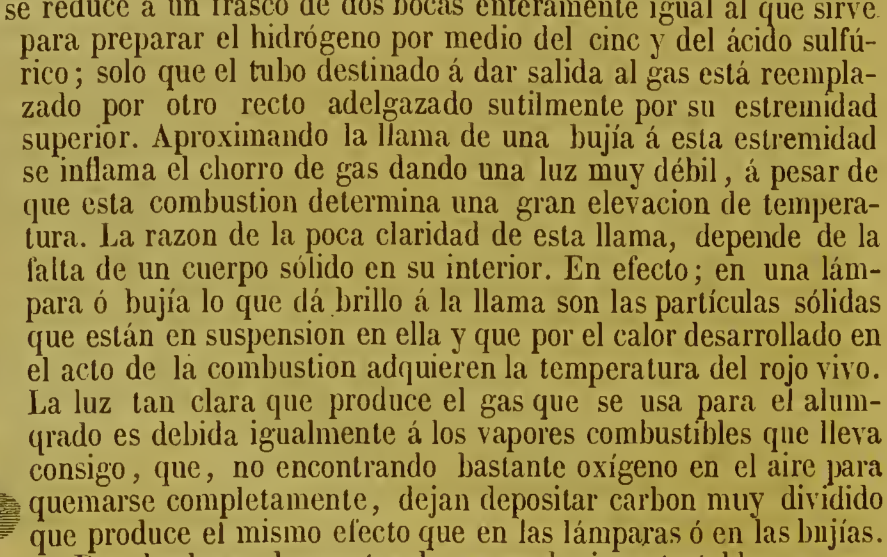


Figura 5.ª

Este hecho se demuestra de un modo incontestable por medio de una esperiencia muy sencilla. Si se enciende un chorro de hidrógeno puro, como el que sale de la lámpara filosófica, la llama no presenta brillo alguno; pero si se hace pasar primero este gas por un líquido volátil rico en carbono, tal como la bencina, el gas se carga de vapores combustibles, y arde con una luz comparable á la de una lámpara ó bujía.

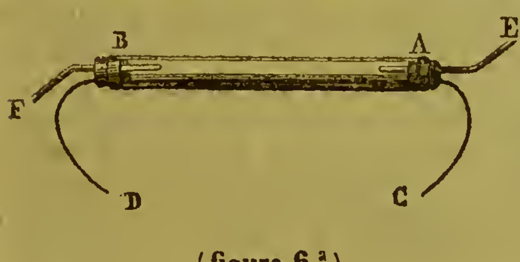
§ 47. Encendiendo un chorro de hidrógeno que salga por un surtidor estrecho como el tubo de la lámpara filosófica é introduciendo poco á poco la estremidad adelgazada de este en otro tubo mas ancho abierto por ambas estremidades y cuidando que la llama ocupe el centro, se oye un sonido músico continuado, grave ó agudo segun la longitud, el diámetro, el espesor y la naturaleza de los tubos y segun tambien la longitud y rapidez del chorro gaseoso. Disponiendo muchos aparatos semejantes uno á continuacion de otro, se pueden obtener las diferentes notas del diapason. A este aparato se le dá el nombre de *armónica-química*.

El gas hidrógeno es un gas que asfixia, pero que no es deletéreo, pudiéndose introducir cierta cantidad de él en los pulmones sin inconveniente alguno; pero si se procura hablar expirándole, la voz toma un carácter particular, se vuelve mas apagada y muy semejante á la de los ventrílocuos, resultado que depende de que el sonido se propaga en un medio mucho menos denso que el aire.

Los usos del hidrógeno puro son escasos; sirve en los laboratorios para analizar los gases que contienen oxígeno y para procurarse metales muy puros haciéndole actuar á una temperatura mas ó menos elevada sobre sus óxidos ó sus cloruros, á los que en un gran número de casos quita el oxígeno ó el cloro.

§. 48. Finalmente otra esperiencia nos ilustrará acèrca de las tendencias generales del hidrógeno, y nos dará á conocer el papel que debemos esperar verle desempeñar en su union con los cuerpos en general.

Sea un tubo A B (fig. 6) cerrado por sus dos estremidades con corchos por los que atraviesa un hilo de platino C D, y cada uno con un agujero donde se ajustan los tubos A E y B F. Si se ponen las estremidades del hilo de platino en comunicacion con los dos polos de una pila de Bunsen de 10 á 12 elementos, el hilo de platino se enrojecerá; pero si se introduce hidrógeno en el tubo por la abertura F, al momento desaparecerá el enrojecido del hilo, y no se podrá reproducir su incandescencia mientras el tubo esté lleno de gas hidrógeno. Esta esperiencia es muy importante por que viene en apoyo de otras muchas, todas las cuales tienden á probar que del mismo modo que hay un metal líquido, el mercurio, existe tambien un vapor metálico, que es el gas hidrógeno.



(figura 6.ª)

§. 49. El hidrógeno y el oxígeno pueden por su contacto dar orígen á resultados importantes que vamos á examinar detenidamente.

La mezcla de los dos gases no esperimenta ninguna alteracion á la temperatura ordinaria, lo mismo en la oscuridad que si se espone á la accion de la luz difusa ó de los rayos solares directos.

La combinacion del hidrógeno y el oxígeno puede realizarse:

1.° Aproximándoles un cuerpo inflamado.

2.° Haciendo atravesar por la mezcla una chispa eléctrica, que obra en este caso como calor.

3.° Mediante una presion brusca que obra tambien aquí por el calor que desarrolla.

Sea cualquiera de estos el medio que se emplee para efectuar la combinacion, se produce siempre una detonacion muy fuerte.

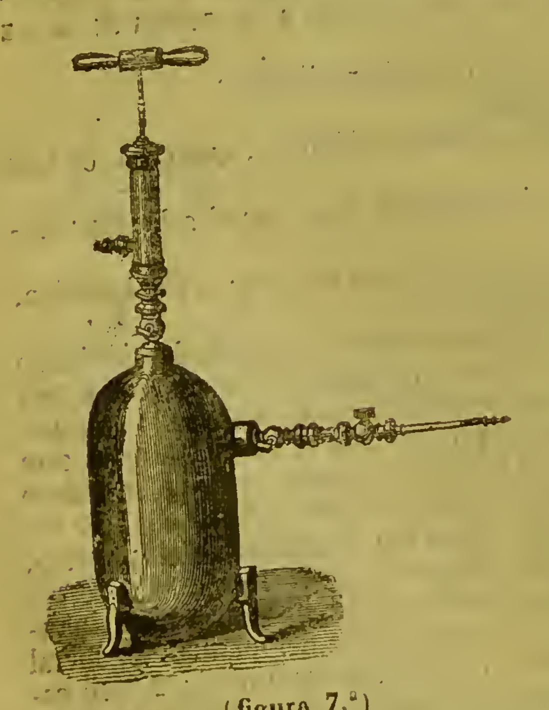
Tratemos de esplicar la esplosion en la inflamacion de la mezcla de hidrógeno y oxígeno. El agua que se ha formado en esta circunstancia, lo ha sido á una temperatura enorme: por consiguiente se ha reducido á vapor y ocupado un espacio considerable, lanzando el aire del frasco y produciendo el ruido: despues este vapor encontrando con las paredes frias del frasco se liquida; y como se reduce en este caso á un pequeño volúmen, entra de repente el aire á llenar el vacío resultante, produciendo un segundo ruido que sigue tan rápidamente al primero, que el oido no percibe por lo general mas que uno solo.

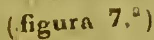
Esta combinacion puede tambien efectuarse en una circunstancia bien singular, bajo la influencia de ciertos metales, y especialmente del platino. El metal puede emplearse bajo tres formas diferentes: 1.° en láminas ó hilos; 2.° en estado de esponja; 3.° bajo la forma de negro de platino. En el primer caso, la combinacion se efectúa con lentitud: en el tercero, se verifica instantáneamente. La cantidad de calor que se desarrolla en la combinacion del hidrógeno y el oxí-

geno es enorme; para formar una idea de ella, basta decir que los hilos de platino, que no pueden ablandarse á un fuego de forja de los mas violentos, se funden con la mayor facilidad á la llama producida por la combinacion de estos gases. De todos los cuerpos de la naturaleza, el hidrógeno es el que á igualdad de peso produce mas calor al quemarse.

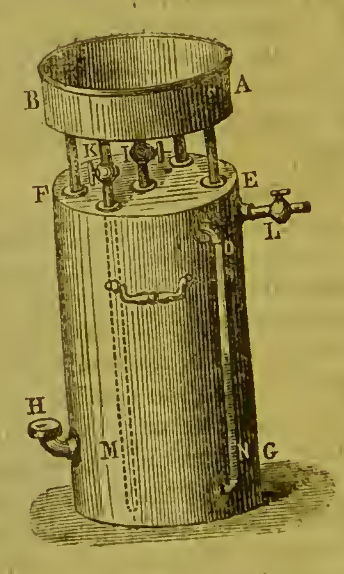
§. 50. Para obtener la mayor cantidad de calor por la combustion del hidrógeno y el oxígeno, es preciso que los volúmenes de gas que se queman estén entre sí en la proporcion de 2 á 1. Se introduce en una vasija metálica (fig. 7) muy resistente la mezcla de ambos gases, comprimiéndola para obtener mas efecto, y se hace que salga en forma de surtidor por la estremidad de un tubo capilar, donde se inflama; pero es necesario tomar grandes precauciones porque el fuego podria penetrar en el depósito de los gases y producir una esplosion muy violenta y siempre peligrosa, aunque fuera pequeña la cantidad de mezcla. A pesar de que el hidrógeno es un gas eminentemente combustible no puede inflamarse á través de una tela metálica muy fina. Si se coloca, por ejemplo, una tela metálica delante de un surtidor de gas hidrógeno, será fácil inflamar el gas detrás de la tela, pero la combustion no se propagará al otro lado; lo cual se concibe fácilmente, porque la tela metálica en contacto con la llama le roba el calórico y la enfria, hasta tal punto que no puede comunicarse la inflamacion al gas que se halla al otro lado. Fácil es comprender, segun esto, que podrá inflamarse sin peligro la mezcla de oxígeno é hidrógeno á la estremidad de un tubo, si se tiene cuidado de hacerla atravesar por un gran número de telas metálicas. Así se forma el soplete de gas. Para que sea mas seguro y no haya que temer la detonacion, el aparato está dispuesto de manera que el gas tiene que atravesar una pequeña capa de aceite antes de entrar en el tubo en que están dispuestas las telas metálicas. No puede haber así ninguna comunicacion entre el gas que arde y el que está en el depósito, ni por consiguiente peligro alguno.

§. 51. Como generalmente se necesitan grandes cantidades de hidrógeno y oxígeno para las esperiencias durante el curso ó para el laboratorio, se usan





(figura 7.ª)



(figura 8.ª)

para guardar los gases aparatos ó depósitos particulares que llevan el nombre de *gasómetros* (fig. 8).

Estos aparatos pueden variar bastante en su construccion. Describiremos aquí el que se usa mas comunmente.

El gasómetro, cuya figura presentamos, se compone de dos cilindros: uno abierto A B que sirve de cubeta; otro E F G H cerrado por todas partes; en I K L hay llaves. O N es un tubo indicador que comunica con el cilindro. Cuando quiere usarse este aparato se empieza por llenarle de agua, para lo cual estando puesto el tapon H y cerrada la llave L, se abren las llaves I y K y se echa agua en la cubeta. El agua cae por el tubo K M en el depósito, y obliga al aire á salir por la abertura I: cuando el depósito está lleno de agua se cierran las llaves I y K. Despues es necesario introducir el gas. Para conseguirlo se sumerje el cilindro E F G H en una gran artesa llena de agua, se quita el tapon H, y se introduce en la abertura la estremidad de un tubo que viene de un aparato donde se produzca el gas; á medida que este éntra sale el agua, y por medio del tubo indicador O N es fácil conocer la cantidad de gas introducida; cuando el gasómetro está lleno se pone el tapon H. Para sacar el gas que se quiera, se llena de agua la cubeta A B y se abren las llaves I K; el agua que cae por el tubo K M obligará al gas á desprenderse por I donde podrá recojerse en frascos ó campanas llenos de agua y vueltos boca abajo. Despues que estos se llenen de gas se cierran las llaves I y K. Podria así tenerse un surtidor contínuo de gas; para lo cual bastará en este caso adaptar á la abertura L un tubo metálico terminado en una punta adelgazada.

LECCION CUARTA.

AGUA.

Agua.—Exámen del agua en sus diferentes estados.—Agua sólida, líquida y en forma de vapor.—Estado esferoidal.—Aguas naturales.—Purificacion.—Destilacion.—Alambique.

PROTÓXIDO DE HIDRÓGENO Ó AGUA.

§. 52. Al terminar la última leccion hemos examinado sucesivamente las diversas circunstancias en que se unen el hidrógeno y el oxígeno para dar orígen al agua. Esta combinacion, la mas sencilla y estable que pueden formar estos gases, debe designarse segun las reglas de la nomenclatura con el nombre de *protóxido de hidrógeno*. El hidrógeno produce con el oxígeno una segunda combinacion muy instable que contiene una cantidad de oxígeno doble de la precedente, y que por esta razon lleva el nombre de *bióxido de hidrógeno* ó *agua oxigenada*.

La composicion de estos dos cuerpos se espresa por las fórmulas:

HO protóxido de hidrógeno ó agua.

HO^2 bióxido de hidrógeno ó agua oxigenada.

§. 53. El agua puede afectar sucesivamente los tres estados de la materia dentro de límites de temperatura bastante reducidos. Así es que la conocemos en estado sólido en los frios de invierno: á la temperatura ordinaria de nuestro clima se presenta bajo la forma líquida: y basta calentarla bien poco para que se trasforme en un producto aeriforme que se confunde con el mismo aire. Vamos á examinarla sucesivamente bajo estas tres formas. Toma el estado sólido en los grandes frios del invierno. Si se abandona en un sitio caliente una vasija que contenga nieve ó hielo machacado empieza á derretirse al momento, y es fácil cerciorarse de que la temperatura es constante desde el principio hasta que desaparece el último vestigio de hielo. Esta temperatura constante se ha tomado para fijar el cèro del termómetro. Puesto que la temperatura permanece invariable mientras se derrite el hielo á pesar del calor comunicado por el recinto, es preciso admitir que el agua sólida absorve cierta cantidad de calor para transformarse en agua líquida: el saber cuánta sea esta cantidad es de gran interés para las aplicaciones que pueden hacerse en las artes, razon por la que hace mucho tiempo que se han dedicado á determinarla con todo cuidado. Mr. M. de la Prevostaye y Desains, evitando las causas de error que habian descuidado los que les precedieron, han obtenido el número 79 como espresion de las unidades de calor, es decir, que se necesita para fundir 1 quilógramo de hielo tanto calor como para hacer subir de 0° á 79° este mismo quilógramo de agua.

Cuando en vez de abandonar el agua en una atmósfera fria y agitada, se deja en reposo en un sitio donde pueda enfriarse lentamente sin la menor agitacion, su temperatura puede descender hasta 10 ó 12 grados bajo cero sin congelarse. Si entonces se agita el frasco ó se introduce en él un cuerpo estraño, se produce instantáneamente la congelacion, la temperatura sube á 0° y se mantiene así hasta que se solidifica toda el agua, resultado análogo al que se observa en la fusion de los demás cuerpos.

En efecto, mas adelante veremos que el azufre fundido puede ponerse á la

temperatura ordinaria sin que se solidifique; pero que agitando la vasija en que esté, se cristaliza y su temperatura sube hasta 110 grados.

El agua cristaliza al pasar al estado de hielo, pero los cristales están entrelazados unos con otros, produciendo masas trasparentes contínuas. Si el agua que se enfria tiene cuerpos estraños en suspension, como las aguas cenagosas, por ejemplo, se producen carámbanos que presentan la forma de exaedros regulares perfectamente definidos. La nieve, y sobre todo la escarcha (fig. 9), presentan una reunion de prismitas que se agrupan alrededor de un centro, de modo que



(figura 9.ª)

figuran estrellas; algunas veces se observan en la escarcha escamitas hexaédricas muy regulares. La forma cristalina del agua pertenece, pues, al sistema romboédrico.

Al pasar el agua líquida á una temperatura inferior á 4°, presenta un fenómeno inverso al que ofrecen los demás líquidos, á saber, que en vez de contraerse, se dilata, En el momento en que el agua líquida á 0° pasa al estado de hielo, esperimenta una dilatacion muy brusca, y por consecuencia disminuye su densidad notablemente, lo cual esplica por qué el hielo flota en la superficie de este líquido. En efecto, la densidad del hielo es 0,94 tomando por unidad la del agua pura á 4°. La fuerza con que se dilata el agua es tal, que por resistentes que sean las vasijas en que esté se rompen cuando se solidifica. La esperiencia siguiente lo demuestra muy bien: si se toma un cañon de pistola, se llena exactamente de agua tapándole bien, y se pone en una mezcla frigorífica, el agua se conjelará muy pronto, y el cañon, por fuerte que sea, se romperá. Las bombas mas gruesas se rompen en las mismas circunstancias. Por un efecto análogo se destruyen las piedras de construccion llamadas *piedras heladizas*. Esta conjelacion del agua es tambien la que produce el levantamiento de la arena y conmueve las piedras, destruyendo el empedrado de las calles.

Las plantas y los animales se hacen mas alterables cuando se han helado, porque las células que contienen los líquidos se rompen, se derraman estos, y por consiguiente la putrefaccion se establece con mas rapidez. No insistiremos mas sobre las propiedades debidas á este cambio de estado, de que hallaremos aplicaciones bajo todas formas.

El agua que tiene sales en disolucion se conjela con mas dificultad que el agua pura. Cuando se abandona en un sitio muy frio una disolucion salina, el agua pura se solidifica primero, mientras que las sales quedan en el agua madre. Esta propiedad puede utilizarse para estraer las sales que contienen las aguas naturales en los paises frios.

§. 54. Bajo la forma líquida, el agua mas pura, la que manejamos diariamente, nos parece completamente incolora: en grandes masas presenta un color azul muy claro, pero bastante perceptible, de lo que podemos cerciorarnos examinando con atencion el agua de los lagos y neveras de la Suiza. Presenta tambien otros colores, pero son debidos á la presencia de sustancias estrañas.

El agua comun no tiene sabor sensible, lo que fácilmente se concibe en razon de su contacto habitual con la lengua; pero cuando está perfectamente pura le tiene, aunque débil y desagradable, y un si es no es metálico. Carece enteramente de olor.

Es susceptible de comprimirse.

El agua es el único líquido conocido que tiene un máximum de densidad: este es á + 4 grados del termómetro centígrado.

Disuelve un gran número de sustancias salinas en cantidad tanto mayor cuanto mas alta sea la temperatura. Abandonando estas disoluciones á la evaporacion, la materia sólida se separa gradualmente en formas geométricas bien definidas: en la primera leccion, §. 7, hemos visto que se utiliza esta propiedad para cristalizar un gran número de cuerpos.

El agua disuelve igualmente los gases, y entonces se observa un fenómeno inverso del que hemos indicado relativamente á los cuerpos sólidos, es decir, que la solubilidad decrece á medida que la temperatura se eleva. En efecto, cuando se hierve la disolucion de un gas ó se abandona en el vacío de la máquina neumática, este gas se desprende por completo, á menos que sea susceptible de formar combinaciones con el líquido. En este caso, ni el calor ni el vacío pueden verificar la separacion. Patentizaremos esta propiedad mas claramente cuando tratemos del ácido clorídrico.

§. 55. En la transformacion del agua líquida en vapor se presentan fenómenos tan dignos de interés como los que se observan al pasar al estado sólido. Se sabe que á la temperatura de 100° y bajo la presion de 0,760, m. el agua se reduce enteramente á un fluido aeriforme, produciendo 1700 veces su volúmen de vapor. La temperatura á que hierve el agua varía con la presion que ejerce en su superficie la atmósfera que pesa sobre ella; así es que el agua hierve á temperaturas muy bajas bajo el recipiente de la máquina neumática.

La tension del vapor de agua varía notablemente con la temperatura, y es importante conocer su valor en los cálculos relativos á análisis de los gases y en las operaciones industriales.

Hé aquí dos tablas tomadas de las esperiencias de M. Regnault, que dan á conocer las tensiones del vapor de agua, desde la temperatura de — 30 grados, hasta la de + 230:

Tension del vapor de agua de — 30 á 100°, segun M. Regnault.

TEMPERATURAS.	TENSIONES en milímetros de mercurio á 0°.	TEMPERATURAS.	TENSIONES en milímetros de mercurio á 0°.
— 30°	0,365	40°	54,906
— 25	0,553	45	71,391
— 20	0,841	50	91,982
— 15	1,284	55	117,478
— 10	— 1,963	60	148,791
— 5	3,004	65	186,945
0	4,600	70	233,093
5	6,534	75	288,517
10	9,165	80	354,643
15	12,699	85	433,041
20	17,391	90	525,450
25	23,730	95	633,778
30	31,548	100	760,000
35	41,827		

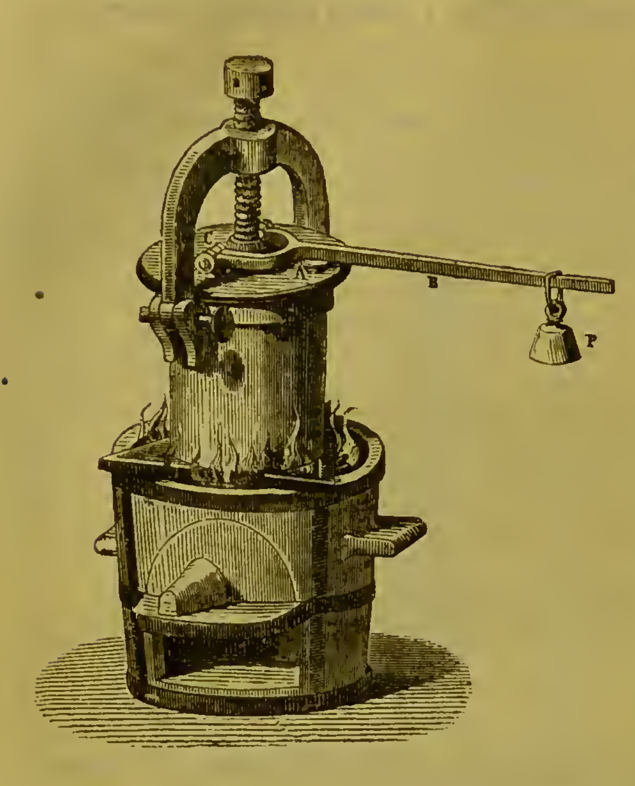
Tensiones del vapor de agua en atmósferas de 100 á 230°,9 segun M. Regnault.

TEMPERATURAS.	ATMÓSFERAS.	TEMPERATURAS.	ATMÓSFERAS.
100°,0	1	198,8	15
120,6	2	201,9	16
133,9	3	204,9	17
144,0	4	207,7	18
152,2	5	210,4	19
159,2	6	213,0	20
165,3	7	215,5	21
170,8	8	217,9	22
175,8	9	220,3	23
180,3	10	222,5	24
184,5	11	224,7	25
188,4	12	226,8	26
192,1	13	228,9	27
195,5	14	230,9	28

§. 56. Al evaporarse el agua, lo mismo que al derretirse el hielo, hay absorcion de una cantidad de calórico que no puede percibirse con el termómetro, ni tiene mas objeto que producir dicho cambio de estado. M. Despretz ha hallado que este calor de evaporacion ó elasticidad del vapor de agua es igual á 540 unidades de calor, es decir, que se necesita tanto calor para evaporar un gramo de agua como para hacer aumentar un grado á 540 gramos de agua. Esta cantidad de calor es, pues, cinco veces mayor que la que seria necesaria para hacer pasar el mismo peso de agua desde 0° á 100°; por esta razon 1 quilógramo de agua, reducido á vapor, es capaz si se recoje en 5 1|2 quilógramos de agua á 0° de producir cerca de 6 1|2 quilógramos de agua á 100°; se comprende desde luego todo el partido que la industria puede sacar de esta propiedad cuando se tienen que calentar grandes cantidades de líquidos susceptibles de descomponerse por la accion directa del fuego, ó cuando quiere elevarse la temperatura de algunos sitios especiales, como las estufas, los invernáculos, etc.

§. 57. Cuando se calienta agua en un espacio limitado se forman á cada instante nuevos vapores que, no encontrando salida, ejercen sobre la superficie del líquido presiones cada vez mas considerables, y se oponen al fenómeno de la ebulicion. Continuando calentando la vasija al fin se produciría en su interior una tension tal que llegaria inevitablemente á romperla; pero si se deja alguna salida al vapor se escapa con un violento silbido, formando una columna de muchos metros de altura. A consecuencia de la dilatacion que esperimenta cuando llega al contacto de la atmósfera, se enfria bastante este vapor para que pueda meterse la mano en él sin esperimentar sensacion de calor; despues de haberse desprendido el esceso de vapor, disminuye la presion en la vasija hasta igualarse con la de la atmósfera circundante, y se manifiesta al momento la ebulicion.

Papin es el primero que ha utilizado esta produccion de vapor, bajo una presion mas ó menos considerable por medio de un aparato que se ha llamado *marmita de Papin* (fig. 10), el cual no es mas que un cilindro de bronce de dimensiones variables, que lleva en su parte superior una tapadera del mismo metal fijada sobre la vasija por medio de una tuerca de presion para cerrarla fuertemente.



(figura 10.)

Esta tapadera tiene un pequeño orificio A que se tapa con una rodaja de carton sostenida en esta posicion por el peso de una palanca B cuyo estremo C es movible. En la otra estremidad P tiene una pesa que se coloca á distancias variables y determinadas, correspondientes á tensiones de vapor cada vez mayores: si la tension del vapor pasa de este límite, se levanta la pesa, la rodaja deja descubierto el orificio, y el vapor sale, produciendo por su espansion súbita los fenómenos que hemos indicado arriba.

La marmita de Papin, convenientemente modificada, puede emplearse para aumentar la accion disolvente, ya del agua, ya de diversos líquidos, proporcionando el medio de hacerlos adquirir temperaturas muy superiores á su punto de ebulicion. Se dá á estos aparatos el nombre de *digestores*.

Si se introduce agua en tubos de vidrio muy gruesos cerrándolos á la lámpara despues de haber espulsado por la ebulicion la totalidad del aire, y se someten á la accion de elevadas temperaturas, llega un momento en que, segun las observaciones de M. Cagniard-Latour, desaparece el líquido enteramente transformándose en vapor, cuyo volúmen es casi el mismo que el del líquido y tiene una tension considerable. Los líquidos volátiles, tales como el alcool, el éter, el espíritu de madera, la esencia de trementina, etc. producen resultados semejantes. La transformacion completa del éter en vapor en un espacio doble de su volúmen se verifica hácia los 200°, y la tension de los vapores es casi de 38 atmósferas.

§. 58. Si en vez de calentar el agua á 100° bajo la presion de la atmósfera se echa en vasijas fuertemente calentadas, permanece en estado líquido: y si entonces se quita el foco calorífero y se abandona á sí misma, la vasija se enfria gradualmente y se vé aparecer una gran cantidad de vapor.

La esperiencia puede hacerse en un crisol de platino poniéndole á la temperatura del rojo blanco. Se habia observado hace mucho tiempo que cuando se echan algunas gotas de agua sobre una lámina de hierro fuertemente enrojecida, se agitan en forma de globulitos, evaporándose lentamente. Tenemos, pues, aquí una propiedad general, á saber, que siempre que el agua se pone en contacto con un cuerpo candente, toma una forma globular, y en virtud de esta forma y de que no toca á las paredes calientes, no se manifiesta la ebulicion. No es necesario que la superficie tenga una temperatura tan elevada para que se produzca

el fenómeno. Desde los 171° como ha indicado M. Boutigny, empieza el agua á tomar esta forma globular. La temperatura del agua que presenta este fenómeno en las vasijas candentes no pasa de 96 á 97°.

No es el agua el único líquido que puede tomar el estado esferoidal; todos pueden pasar á él, solo que cuanto mas elevado sea el punto de ebulicion de cada uno tanto mas se deberá elevar la temperatura de la vasija que se emplea; por otra parte la temperatura del líquido en estado esferoidal es siempre menor que la de su punto de ebulicion. Así tenemos que

Para el alcool es de.	75,5
Para el éter de.	34,3
Para el ácido sulfuroso líquido es de. . .	10,5

Los hechos que acabamos de indicar hacen un papel muy principal en la esplosion de las calderas de las máquinas de vapor; en efecto, si el suelo de la caldera está candente, no hay contacto entre él y el líquido, la cantidad de vapor disminuye, el operario aumenta el fuego; despues no viendo aumentarse la cantidad de vapor aparta el fuego, en cuyo caso llega un momento en que se forma de repente una masa considerable de vapor y se produce una esplosion.

§. 59. Fundándose en esta propiedad de los líquidos pueden hacerse algunas esperiencias muy notables: en efecto, si en vez del crisol de platino se toma una plancha de cobre bien limpia y agujereada, y despues de calentada hasta el rojo se deja caer en ella gota á gota un líquido, por ejemplo, agua, se la verá permanecer en estado esferoidal sin tocar el fondo de la vasija, puesto que no se cae por los agujeros que tiene. La evaporacion será muy escasa, casi 50 veces menor que si se hirviese el agua.

Si se calienta á bastante mas de 171° el fondo de una vasija de cobre (fig. 11), cuya boca se tape con un tapon de corcho despues de haber echado en ella algunos centímetros cúbicos de agua, como que esta apenas desprende vapor en tales circunstancias permanecerá fijo el tapon; pero retírese la lámpara que calienta la vasija, y descenderá la temperatura á menos de 171°, el agua entrará en ebulicion y el vapor lanzará con violencia el tapon.

Por último, si enrojecemos un crisol de platino y echamos en él algunas gotas de agua y despues un poco de ácido sulfuroso líquido, este permanecerá á la temperatura de—10,°5, enfriará el agua lo bastante para conjelarla y podremos sacar un pedazo de hielo de una vasija calentada á una elevadísima temperatura.

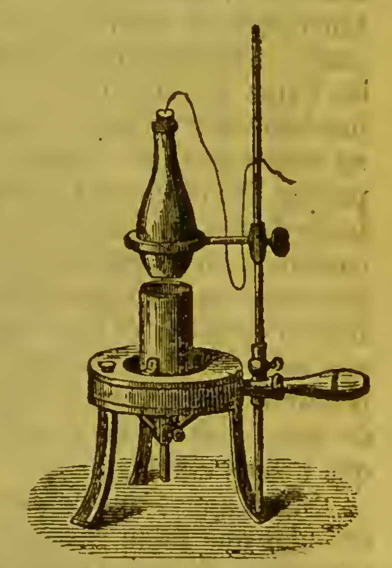


Figura 11.

§. 60. El agua mas trasparente de los manantiales y rios está muy lejos de ser pura: contiene siempre gases y materias salinas en disolucion, como puede demostrarse por medio de las siguientes esperiencias.

Introdúzcanse algunos decílitros de agua de manantial ó de rio en una cápsula de vidrio bien limpia, evapórese con cuidado, y se obtendrá siempre un resíduo salino mas ó menos abundante en las paredes de la vasija.

Para demostrar que estas aguas tienen aire en disolucion, basta llenar de ellas enteramente un balon de 3 á 4 litros de capacidad juntamente con un tubo para recojer gases que se le puede adaptar exactamente por medio de un tapon. Cuando el aparato está completamente lleno de agua se hace entrar la otra estremidad del tubo encorvado debajo de una campana llena de mercurio colocada en el baño hidrárgiro-neumático. Se calienta lijeramente el balon hasta hacer her-

vir el agua, y no tarda en empezar á desprenderse con el vapor un fluido elástico que no es mas que el aire que encerraba el agua en disolucion.

Este aire goza de todas las propiedades del aire atmosférico, del que solo se diferencia en que contiene una pequeña proporcion de oxígeno, como mas adelante veremos.

La evaporacion contínua que se verifica en la superficie de los mares dá orígen á vapores acuosos que encontrando en la atmósfera una temperatura baja, se liquidan y vuelven á caer en estado de agua pura á la superficie del globo en forma de lluvia, á no ser que á su paso encuentren sustancias estrañas capaces de disolverse en ella y que por consiguiente le quitan su pureza.

Las sustancias salinas que se hallan en las aguas naturales son muchas y varían, como es fácil concebir, segun la naturaleza de los terrenos que atraviesan: aqui solo nos haremos cargo de las que hacen un papel esencial en el agua.

Estos compuestos son:

1.° Carbonato de cal disuelto á favor de un esceso de ácido carbónico.
2.° Cloruro de sodio.
3.° Cloruro de magnesio.
4.° Sulfato de sosa.
5.° Sulfato de cal.
6.° Materias orgánicas en proporciones muy variables.
7.° Sílice y silicatos alcalinos.

No siempre producen estos diversos cuerpos el mismo efecto nocivo en las aguas, siendo principalmente las sales calizas las que les comunican propiedades mas dañosas bajo el punto de vista de ciertas aplicaciones. El mas perjudicial de todos es el sulfato de cal cuando se encuentra en grandes proporciones, circunstancia que se observa en las aguas de los pozos de los alrededores de Paris, las cuales atraviesan un terreno cargado de yeso (*sulfato de cal*). A estas aguas se las llama *selenitosas* y no sirven para el jabonado porque forman un jabon calizo insoluble que se pega á las telas envolviendo en sí las impuridades que estaban en suspension en el agua. Tampoco son á propósito para cocer las legumbres porque dan orígen á la formacion de una sustancia insoluble y muy dura, resultante de la combinacion del sulfato de cal con un principio azoado, *la legumina*, contenido en las judias, guisantes, lentejas, etc. Fácilmente se pueden reformar estas aguas y privarlas de la sal caliza añadiéndoles cierta cantidad de carbonato de sosa, el cual transforma aquella en un carbonato de cal insoluble; y aun es mas sencillo añadirles cenizas que producen la misma reaccion con el carbonato de potasa que contienen. El sulfato de cal se convierte entonces en sulfato de sosa, ó de potasa, sales que no ejercen accion alguna perjudicial en los casos que hemos citado.

Si las aguas que contienen sulfato de cal no son muy comunes, no dejan de serlo las que están cargadas de carbonato de cal disuelto á beneficio del ácido carbónico. El mejor medio de purificar estas aguas es hervirlas, ó bien añadirles una proporcion conveniente de cal; por cuyo medio, desprendiéndose ó fijándose en la cal el ácido carbónico escedente, el carbonato de cal que es de suyo insoluble no puede ejercer accion ninguna perjudicial.

§. 61. Aunque la resolucion del problema de privar al agua de ciertas sales transformándolas en compuestos insolubles es muy sencilla, presenta no obstante obstáculos insuperables relativamente á las sales solubles. Unicamente por medio de la destilacion se puede conseguir este objeto, cuya operacion consiste en reducir á vapor el agua por medio del calórico y condensar el vapor formado haciéndole pasar á un recipiente enfriado al intento. Por este medio se le separan todas las materias que tenia en disolucion y que no siendo volátiles á la temperatura á que se verifica la destilacion quedan necesariamente en el residuo.

Asi las aguas mas impuras, tales como el agua de mar, se pueden transformar en agua químicamente pura.

Si se tratase de purificar una pequeña cantidad de agua, se pondrá ó bien en un balon ó en una retorta de 1 á 2 litros de capacidad, á cuyo cuello se adaptará un tubo largo que vaya á parar á un balon de vidrio (fig. 12).

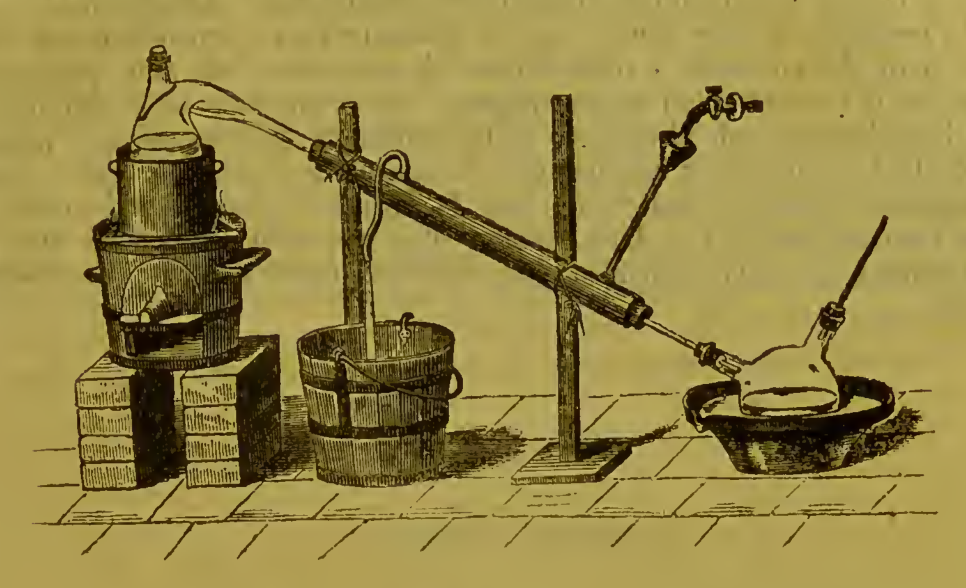


Figura 12.

Para condensar completamente el vapor producido por la destilacion se hace atravesar dicho tubo por un cañon de vidrio ó mejor de metal bañado constantemente por una corriente de agua fria. El agua, segun se va condensando, se reune en el balon que sirve de recipiente.

Este aparato muy sencillo, puede servir tambien para privar á otros líquidos, volátiles como el agua, de las sustancias fijas que tengan en disolucion.

Para procurarse grandes cantidades de agua destilada, como las que, por ejemplo, necesitamos para las esperiencias de nuestro laboratorio, se emplea un aparato conocido con el nombre de *alambique*: he aqui á lo que se reduce.

El alambique consta de una caldera de cobre *(cucúrbita)* que se encaja en un hornillo á propósito, y sobre la que se levanta un segundo cuerpo que sirve de tapa *(cabeza)* terminado en un cuello ó tubo encorvado: la reunion de estas dos piezas constituye nuestra retorta comun con la diferencia de que las dimensiones son mucho mayores. El cuello del alambique entra en un recipiente de forma espiral, cuya figura facilita la multiplicacion de los puntos de contacto del vapor con la superficie fria, y se designa con el nombre de *serpentin*.

Este está colocado dentro de una cuba ó caja metálica á la que se hace llegar una corriente constante de agua fria á fin de condensar completamente el vapor acuoso que produce la destilacion. La estremidad inferior del serpentin sale fuera de la caja y vierte en frascos que se colocan debajo para recojer el producto destilado.

Las primeras porciones de agua que destila deben arrojarse, y la operacion se suspende luego que han destilado las tres cuartas partes del líquido que se puso en la caldera: conviene mucho asegurarse de la pureza de esta agua: lo que se conseguirá atendiendo á los caracteres siguientes.

Evaporada en una cápsula de porcelana no debe dejar resíduo. No ha de enturbiarse ni precipitar:

1.° Con el oxalato de amoniaco que sirve para reconocer la presencia de la cal:

2.° Con el ácido sulfídrico, y mejor aun con el sulfidrato de amoniaco que precipita las sales metálicas:

3.° Con el azoato de barita, el cual enturbiaria el agua si contuviese el menor vestigio de ácido sulfúrico:

4.° Con el azoato de plata que daria un abundante precipitado si se encontrase en el agua la mas mínima cantidad de cloruro ó de ácido clorídrico.

La presencia de este ácido, que es bastante rara, depende de que ciertas aguas naturales encierran á veces cloruro de magnesio, sal muy poco estable y que por la concentracion se descompone en magnesia y ácido clorídrico: es fácil desembarazarse de él echando en la caldera un poco de cal que producirá una doble descomposicion originando la formacion de cloruro de calcio y óxido de magnesio, cuerpos inalterables por la influencia simultánea del calor y del agua. Esta adicion de cal dará tambien otro resultado igualmente útil, pues que retendrá el ácido carbónico que contiene frecuentemente en disolucion el agua.

LECCION QUINTA.

AGUA (continuacion).

Accion de los cuerpos simples y compuestos sobre el agua.—Descripcion de los diversos procedimientos empleados para establecer la composicion del agua.—Análisis síntesis.—Métodos de Lavoisier, de Gay-Lussac y de Humboldt, de Dumas.—Agua oxigenada ó bióxido de hidrógeno.—Preparacion, propiedades, análisis.

AGUA (continuacion).

§. 62. Por mucho tiempo se ha creido que el agua no se descomponia con el calor; pero mas recientes esperimentos han demostrado que á la temperatura de fusion del platino se reduce el agua á sus dos elementos.

La electricidad produce un efecto análogo, no habiendo en verdad cosa mas fácil que la descomposicion del agua por la pila.

Sin embargo, el agua pura no se descompone por este agente, lo cual depende de que no tiene facultad conductriz: pero añadiéndole algunas gotas de ácido sulfúrico ó de una disolucion salina, no tardan en verse aparecer burbujas gaseosas; el oxígeno se dirije al polo positivo y el hidrógeno en doble volúmen al negativo.

La luz no ejerce accion alguna sobre este compuesto.

Entre los cuerpos no metálicos los hay que tienen una gran tendencia á unirse con el hidrógeno, y que por lo tanto deben necesariamente apoderarse de él dejando libre el oxígeno: asi lo efectúa el cloro, bien sea que se ponga en contacto con el agua en frio y bajo la influencia de la luz solar, ó bien que se favorezca la reaccion mediante la temperatura roja.

Una ecuacion muy sencilla nos permite esplicar esta reaccion, á saber:

$$Cl + HO = ClH + O$$

Hay otros cuerpos que, por el contrario, tienden á unirse enérgicamente con el oxígeno, tal es el carbon. Este cuerpo en contacto con el agua á una temperatura elevada se apodera de su oxígeno transformándose en una mezcla de óxido de carbono y de ácido carbónico, mientras el hidrógeno se desprende.

Puede hacerse esta esperiencia dirijiendo una corriente de vapor sobre áscuas colocadas en un tubo de porcelana puesto horizontalmente en el laboratorio de un horno de reverbero; y tambien sin tanto aparato, introduciendo debajo de una campana llena de agua áscuas bien encendidas.

El modo que tienen de conducirse tanto el cloro como el carbono con el agua, nos dá una idea precisa de la accion que sobre ella ejercen los cuerpos no metálicos.

En cuanto á los metales, ó su accion es nula, ó lanzan fuera el hidrógeno ocupando su lugar en razon de su mayor afinidad con el oxígeno.

Así lo verifican el potasio y el sodio en frio, y el cinc y el hierro á la temperatura roja. Ya dejamos dicho arriba cuán fácil nos es, utilizando esta propiedad de los metales, procurarnos el gas hidrógeno. Esta propiedad de descomponer el agua que tienen los metales puede llevarse al mas alto punto haciendo intervenir en la operacion ciertas sustancias. Póngase por ejemplo hierro, ó cinc, con agua y un ácido, v. g. el sulfúrico; é inmediatamente se obtendrá en frio un abundante desprendimiento de hidrógeno, formándose óxido de hierro ó de cinc que se unirán con el ácido sulfúrico que ha provocado la descomposicion.

Si por otra parte se hace hervir una mezcla de cinc y de una solucion concentrada de potasa cáustica, al punto se verá atacado el metal, producirse hidrógeno y formarse óxido de cinc: en este caso la afinidad del óxido de cinc para con la potasa es la que determina la descomposicion del agua, porque en el líquido se halla una combinacion de este óxido de cinc con la potasa, á que los químicos han dado el nombre de *cincato de potasa.*

El agua, hablando propiamente, no goza de propiedades básicas ni ácidas, pero se une con frecuencia á los ácidos y á las bases: combinacion que generalmente se verifica con facilidad, dando por resultado cuerpos especiales designados con el nombre de *hidratos.*

El ácido sulfúrico anhidro produce en contacto del agua un ruido análogo al que hace una barra de hierro enrojecida al meterla en el agua, y pueden resultar tres ó cuatro hidratos definidos. El ácido fosfórico y el azoótico presentan la misma afinidad hácia el agua.

Las bases se hallan en el mismo caso: el protóxido de bario se combina con el agua desprendiendo gran cantidad de calórico: la aplicacion de la cal á los usos artísticos es debida á esta propiedad. La potasa cáustica no es mas que un hidrato de protóxido de potasio; y todos los óxidos metálicos en general dan orígen á hidratos definidos.

§. 63. Ya repetidamente hemos hecho ver que el agua resulta de la union del oxígeno con el hidrógeno; vamos ahora á dar á conocer los diversos métodos que se pueden emplear para determinar la verdadera composicion del agua.

El mas antiguo y que por primera vez fué empleado por Lavoissier se reducia á hacer llegar vapor de agua sobre torneaduras de hierro colocadas en un cañon de fusil enrojecido, y recojer el hidrógeno que se desprendia.

Supongamos que P representa el peso del agua descompuesta,
p el del hierro metálico empleado,
y π el del óxido de hierro formado.

Es claro que π-p representará el peso del oxígeno contenido en el peso del agua P, y que P-(π-p) será el peso del hidrógeno contenido en P. Este peso de hidrógeno podria deducirse directamente del volúmen del hidrógeno recojido en la esperiencia. Por este método tan inperfecto halló Lavoissier números bastante aproximados á los que posteriormente han podido encontrarse por otros procedimientos mas perfeccionados.

§. 64. Tambien se puede establecer analíticamente la composicion del agua por medio de la pila de Volta. La esperiencia se hace en una vasija cónica, (fig. 13), por su parte inferior, en cuya punta mas angosta se echa un poco de almáciga fundida, sustancia que no conduce la electricidad. Esta capa resinosa está atravesada por dos hilos de platino que terminan en el interior de la vasija. Se llena esta de agua lijeramente acidulada para hacerla conductora, y se cubre cada uno de los hilos con una campanita graduada.

Todo así dispuesto, basta para operar la descomposicion del agua poner en comunicacion los dos hilos de platino con los polos de una pila. Efectivamente luego que se establece la comunicacion empiezan á reunirse multitud de burbujitas.

gaseosas en las campanitas: las cuales examinadas se ve que el gas reunido en el polo positivo es oxígeno, y el que se ha dirijido al negativo, hidrógeno en volúmen doble de aquel.

§. 65. Espuestas ya las esperiencias que nos han permitido establecer la composicion del agua por via de análisis, vamos á describir dos métodos que sirven para confirmar los resultados anteriores mediante la síntesis.

Para ello trataremos de combinar el hidrógeno y el oxígeno en tales proporciones que uno y otro desaparezcan completamente en estado de agua.

Pero ¿cómo hemos de determinar su union? Tres medios se nos ofrecen para realizar este resultado:

1.° La aproximacion de la llama de un cuerpo encendido.

2.° La presencia de ciertos cuerpos especiales, principalmente el platino esponjoso.

3.° El paso de una chispa eléctrica.

Daremos la preferencia á este último medio valiéndonos al intento bien sea del eudiómetro de agua de Volta, bien sea del de mercurio de Gay-Lussac

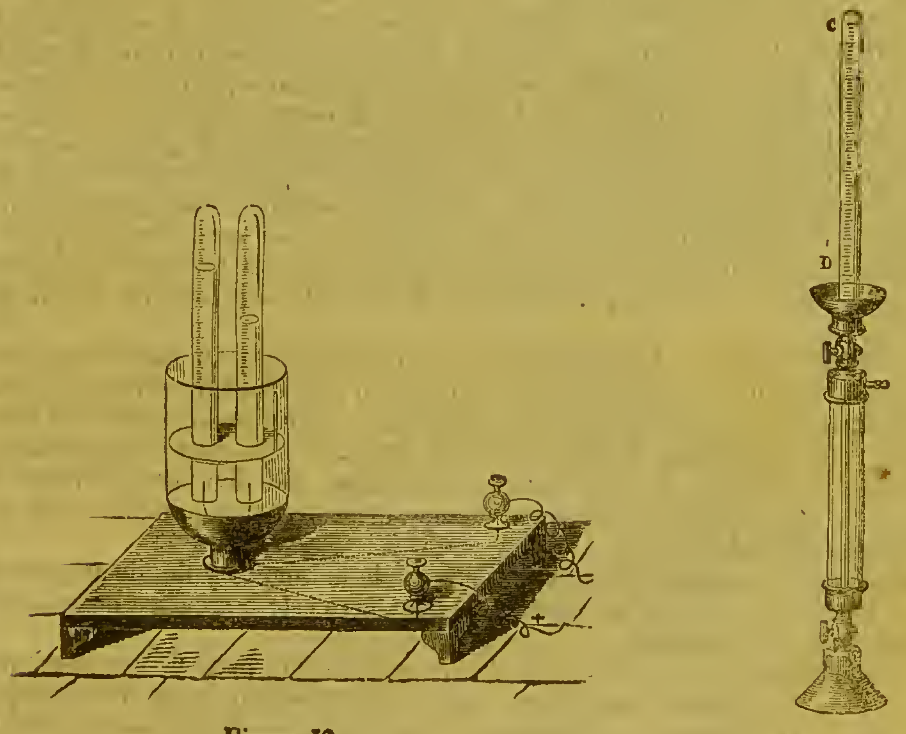


Figura 13. Figura 14.

El eudiómetro se reduce á un tubo cilíndrico de vidrio (fig. 14), de paredes gruesas y resistentes, capaces de sufrir una fuerte presion: las dos estremidades tienen su armadura ó guarnicion de laton con llave; de las que la inferior es de figura de embudo para facilítar la introduccion de los gases en el tubo, y la superior que tambien termina en un embudo tiene un agugero en uno de sus costados, al que se adapta con una pasta resinosa un tubo de vidrio por el que atraviesa una varilla de laton terminada por ambas estremidades en bolas; la bola interior viene á parar al medio del tubo eudiométrico, á corta distancia de la guarnicion, y la varilla está aislada en toda su longitud por el tubo de vidrio y por la resina no conductora: el aparato está en comunicacion con el suelo por el metal de la guarnicion.

El juego de este aparato se comprende con facilidad: se introducen los dos

gases en su interior y se hace atravesar por la mezcla una chispa eléctrica, bajo cuya influencia se combinarán inmediatamente: examinemos los detalles de la operacion y el modo con que deberemos conducirnos para obtener resultados exactos y precisos.

Para medir los gases se emplea una campana de vidrio de capacidad conocida cuya abertura lleva una guarnicion de laton que tiene su corredera de lo mismo, mitad agugereada y mitad no, de modo que corriéndola se puede abrir ó cerrar la entrada de la campana. Se llena de gas, de hidrógeno, por ejemplo, y se cierra con la corredera volviéndola en seguida boca arriba debajo del agua, para que se marche el gas escedente. Vuelta otra vez á su posicion natural, se tendrá un volúmen de hidrógeno perfectamente determinado por la capacidad de la campana. Se llena de agua el eudiómetro y puesto en el baño hidroneumático se abre la llave inferior y se introduce en él el volúmen medido de hidrógeno.

De la misma manera se introduce un segundo volúmen del mismo y uno solo de oxígeno, y por medio de un electróforo, una máquina eléctrica ó una botella de Leyden, se hace pasar por la mezcla una chispa eléctrica.

Al momento se percibe el resplandor de la chispa en los gases, los cuales desaparecerán despues de parecer dilatarse un instante en virtud de la influencia del calor producido por la chispa, y chocando el agua violentamente contra la pared superior del aparato. Atornillando ahora sobre el embudo superior un tubo graduado *C D* dispuesto de modo que 100 de sus divisiones representen exactamente el volúmen de la campana y abriendo la llave superior, el gas, si ha quedado algo en esceso, deberá subir al tubo y fácilmente puede asegurarse que en el caso de que tratamos solo se dejarán ver algunas burbujas insignificantes procedentes de la mezcla de los gases, que es difícil obtener químicamente puros, y tambien del aire que tiene en disolucion el agua y que se ha separado de ella por el solo efecto del vacío producido en el momento del paso de la chispa eléctrica.

Si volvemos á hacer la esperiencia con tres volúmenes de hidrógeno y uno de oxígeno, veremos que los gases no desaparecen por completo, sino que el tubo *C D* se llena al fin de gas en cantidad considerable; si cerrando entonces la llave superior y desatornillando el tubo se traslada este gas á la cuba hidroneumática para medir su volúmen, se encontrarán sensiblemente 100 divisiones, es decir, el volúmen de una medida, pudiéndose además demostrar que presenta todas las propiedades del hidrógeno.

Repitiendo la operacion con dos volúmenes de hidrógeno y dos de oxígeno se hallará tambien de resíduo un volúmen de gas, pero este presentará los caractéres peculiares del oxígeno.

Cuando en esta esperiencia se emplea el agua comun, parte de los gases que se hallaban disueltos en ella se desprenden por razon del vacío que se produce á consecuencia de la desaparicion del hidrógeno y el oxígeno convertidos en agua, lo que necesariamente es una causa de error. Reemplazando el agua comun con agua destilada hervida absorve esta una pequeña porcion del gas que se introduce en el eudiómetro, y es tambien una nueva causa de error porque absorve mas oxígeno que hidrógeno.


Figura 15.

§. 66. Para evitar todos estos inconvenientes ha construido M. Gay-Lussac un aparato (fig. 15), por medio del cual desaparecen enteramente las causas de error que acabamos de indicar. Este aparato consta de un tubo de vidrio de paredes muy resistentes con su armadura de hierro por la parte superior y en el cual se introduce una espiral de metal terminada en una bolita para escitar en su interior una chispa eléctrica. El instrumento que contiene los gases que sirven para hacer la esperiencia se cierra con un tapon

de hierro que ajusta á rosca perfectamente en la cerradura que termina la parte inferior del eudiómetro. Escitada la chispa eléctrica al través de la mezcla y verificada la combustion, se desatornilla el tapon y se mide el gas resíduo. Operando sobre el mercurio con este eudiómetro, desaparecen todos los defectos del eudiómetro de Volta.

Del conjunto de estas tres esperiencias deduciremos que el agua se compone de dos volúmenes de hidrógeno y uno de oxígeno, pero el problema no por esto está completamente resuelto; fáltanos determinar con precision la composicion del agua en peso, y en una palabra, saber en 100 gr. de agua, p. ej. cuántos gramos hay de hidrógeno y cuántos de oxígeno.

§. 67. M. Dumas ha resuelto la cuestion del modo mas satisfactorio, aplicando en gran escala el método que por primera vez pusieron en planta Berzelius y Dulong, y el cual se funda en la propiedad que tienen ciertos óxidos y muy principalmente el óxido negro de cobre de reducirse enteramente bajo la influencia del gas hidrógeno secò dando orígen á la formacion de agua.

El aparato empleado por M. Dumas se compone de dos partes distintas. La primera, accesoria por decirlo asi, solo tiene por objeto preparar, recojer y purificar el gas hidrógeno; se compone de un gran frasco de dos bocas A (V. fig. 16 en las láminas al fin de la obra) que contiene cinc y ácido sulfúrico; de dos tubos en U, *bb* que contienen sulfato de plata destinado á retener las combinaciones del hidrógeno con el fósforo y el arsénico que siempre contiene el cinc del comercio; de un tubo *c* que encierra azoato de plomo para destruir el compuesto que forma el hidrógeno con el azufre contenido en el cinc; de dos tubos con potasa *dd*, cuyo objeto es absorver una combinacion oleosa que forma el hidrógeno con el carbono que tambien existe en el cinc: de dos tubos *ee* llenos de ácido fosfórico anhidro que retendrá toda la humedad arrastrada por el gas: y por último de otro tubito *f*, llamado *tubo testigo*, que pesado de antemano, atestiguará con su invariabilidad de peso que no se ha fijado en su interior sustancia alguna, y por consecuencia que el gas estaba perfectamente seco.

La segunda parte del aparato es en la que se ejecuta la síntesis propiamente dicha; y se compone: primero, de un balon B de vidrio bien fuerte susceptible de resistir la temperatura rojo-oscura sin deformarse. Despues de bien seco se llena de óxido de cobre y se pesa con exactitud, se le pone en comunicacion con otro balon C en el que se condensará la mayor parte del agua que se forma en la reaccion y que tambien debe haberse pesado de antemano. A este balon se adaptan los tubos *gg* llenos de cloruro de calcio y de piedra pomez impregnada de ácido sulfúrico, con objeto de retener las últimas porciones de humedad que el hidrógeno arrastra necesariamente consigo, y por último termina el aparato en otro tubo testigo *t*.

Dispuesto así todo, se calienta el primer balon con una fuerte lámpara de alcool, despues de llenar préviamente todo el aparato de gas hidrógeno: el óxido de cobre se reduce á cobre metálico y se continúa la operacion hasta que esta transformacion sea completa. Entonces se deja enfriar y se adapta en s un frasco lleno de agua que tiene en su parte inferior una llave y está precedido de un tubo en U, R destinado á retener los vapores de agua del frasco, vapores que penetrando en los tubos alterarian el resultado de la análisis. Abriendo la llave inferior correrá el agua; el aire entrará por la otra estremidad del aparato echando delante de sí todo el hidrógeno, y entonces se podrán pesar los tubos en las mismas condiciones que antes de la esperiencia, es decir, llenos de aire atmosférico.

Sea P el peso del primer balon lleno de óxido de cobre:

π el peso de este mismo balon cuando no contiene mas que cobre metálico.

$P-\pi$ será el peso del oxígeno que ha desaparecido.

Sea P' el peso del segundo balon y de los tubos que le siguen, antes de la esperiencia.

π' el peso del sistema despues de la condensacion del agua.

(π'-P') será el peso del agua formada.

(π'-P')—(P-π) será por consiguiente el peso del hidrógeno contenido en esta agua.

Por medio de este procedimiento ha logrado recojer M. Dumas muchos centenares de gramos de agua y ha deducido de sus esperiencias que 100 gramos de este líquido contienen:

Hidrógeno.	11,112
Oxígeno.	88,888

§ 68. Tomando el hidrógeno por unidad, la composicion del agua segun se deduce de lo anteriormente dicho es:

Hidrógeno.	1
Oxígeno.	8

Haciendo el oxígeno igual á 100 será:

Hidrógeno.	12,50
Oxígeno.	100,00
	112,50

Considerando, pues, el equivalente del hidrógeno como la unidad á que se refieren los equivalentes de los diversos cuerpos simples, resulta que el equivalente del oxígeno está determinado por la análisis y la síntesis del agua y que debe representarse por el núm. 8.

Si por el contrario referimos los equivalentes al oxígeno que suponemos igual á 100, el equivalente del hidrógeno se encontrará igualmente fijado y representado por el núm. 12,50. En cuanto á la razon $\frac{100}{12,50}$, se vé que es igual á $\frac{8}{1}$.

Las diversas esperiencias que acabamos de enumerar demuestran que el agua resulta de la combinacion de dos volúmenes de hidrógeno con uno de oxígeno; fáltanos determinar ahora la relacion que hay entre el volúmen del agua formada y el de los gases que han concurrido á su formacion. Ahora bien, la densidad del vapor de agua determinada directamente por Gay-Lussac es igual á 0,622: si pues á

dos volúmenes de hidrógeno que pesan.	$2 \times 0,0692 = 0,1384$
añadimos 1 volúmen de oxígeno que pesa. . .	$1,1057 = 1,1057$
obtendremos.	1,2441

número cuya mitad es precisamente igual al valor hallado por la esperiencia directa. De aquí se sigue necesariamente que los gases que entran en la composicion del agua, al unirse, disminuyen un tercio de su volúmen.

Agua oxigenada ó bióxido de hidrógeno.

§. 69. Este cuerpo muy notable fué descubierto por M. Thenard en 1818: su composicion se espresa por la fórmula HO^2; contiene, segun se vé, para la misma proporcion de hidrógeno dos veces mas oxígeno que el agua, lo cual justifica el nombre con que se designa. En estado de pureza el bióxido de hidrógeno es líquido á la temperatura ordinaria, incoloro y carece completamente de olor.

Su consistencia es algo siruposa, tiene un sabor metálico muy pronunciado y produce una abundante salivacion. Su densidad es 1,452: es líquido aun á las temperaturas mas bajas que se han podido producir. Esponiendo á algunos grados bajo cero una mezcla de agua y de bióxido de hidrógeno, se conjela el agua y queda libre el bióxido.

Este compuesto no obra ni como base ni como ácido sobre la tintura de tornasol; le quita su color y la blanquea: echado sobre la piel produce una mancha blanca causando una viva comezon. Ataca y destruye fácilmente la epidermis.

El bióxido de hidrógeno se descompone espontáneamente en oxígeno y agua á una temperatura de 15 á 20°. Si el calor es mas intenso, la descompone de un modo tan repentino que á veces se produce una esplosion; diluyéndole en agua es mas estable. La electricidad descompone el bióxido de hidrógeno: la luz no tiene accion ninguna sobre él.

§. 70. Los diversos cuerpos simples y compuestos en contacto con este líquido, dan lugar á fenómenos muy curiosos que no es posible esplicar por la intervencion de las leyes de la afinidad química: así es que vemos que se descompone por una porcion de cuerpos que no tienen la menor tendencia á unirse con sus elementos, al paso que resiste á la accion de otros dotados de mayor afinidad.

El hierro, el estaño y el antimonio no ejercen accion sobre el agua oxigenada.

El cobalto, el niquel, el plomo y el bismuto la descomponen lentamente dejando en libertad el oxígeno.

El platino, el oro, la plata, el osmio, el rodio y el paladio que no tienen afinidad alguna con el oxígeno operan su descomposicion repentinamente con una especie de detonacion, quedando libre el oxígeno como en los casos anteriores.

Este género de accion no es comun en química; se dá á esta especie de fenómenos el nombre de *fenómenos de contacto ó catalíticos*.

Los cuerpos anteriores solo obran en el agua oxigenada cuando están muy divididos: en masa no ejercen accion alguna sobre ella.

El arsénico en polvo sutil descompone el bióxido de hidrógeno violentamente, convirtiéndose en ácido arsénico con desprendimiento de calórico y luz.

El selenio tambien se oxída. El azufre, aunque muy análogo á este y dotado de mayor afinidad para con el oxígeno, no ejerce accion alguna sobre el bióxido de hidrógeno. El carbon muy dividido le descompone en agua y en oxígeno sin esperimentar la menor alteracion. Se vé, pues, que todos los fenómenos de la afinidad química aparecen modificados ó trastornados por el estudio de este cuerpo.

Todos los ácidos aumentan la estabilidad del bióxido de hidrógeno, y por el contrario todas las bases facilitan su descomposicion,

La potasa y la sosa le descomponen sin esperimentar alteracion alguna.

Los protóxidos de bario, de estroncio y de calcio le descomponen transformándose en bióxidos. Si se echa agua oxigenada aunque sea diluida en una disolucion de estos diferentes óxidos, inmediatamente se ven precipitar los bióxidos de estos metales en forma de escamitas especulares.

Los óxidos de cobre, de cobalto y de niquel hidratados se conducen del mismo modo que los anteriores. Algunos óxidos producen la descomposicion del bióxido de hidrógeno sin esperimentar por su parte ninguna alteracion. El peróxido de manganeso es uno de ellos.

El óxido de plata ejerce una accion bastante mas singular sobre el bióxido de hidrógeno: se descompone y á la vez produce la descomposicion de este cuerpo, de manera que queda por resíduo agua pura y plata, y se desprende oxígeno procedente del óxido metálico y del bióxido de hidrógeno. Esta descomposicion se verifica con tal energía, que siempre la acompaña una verdadera detonacion.

El sulfuro de plomo negro en presencia del bióxido de hidrógeno pasa instan,

táneamente al estado de sulfato de plomo blanco, y de aquí viene la aplicacion de este compuesto para blanquear los cuadros en que el carbonato de plomo se ha transformado gradualmente en sulfuro por la influencia de las emanaciones sulfurosas.

El sulfuro de arsénico descompone igualmente el bióxido de hidrógeno apoderándose de su oxígeno.

Con los sulfuros de bismuto y de mercurio la accion es casi nula.

El bióxido de hidrógeno no dá orígen por su contacto con las materias vejetales á ningun fenómeno notable, si se esceptúa el de quitar el color á las que lo tienen.

Con las materias animales dá lugar á fenómenos interesantes. La fibrina, la albúmina y la caseina son tres sustancias muy análogas por sus propiedades y casi idénticas por su composicion; pero mientras que las dos últimas no ejercen accion sobre el bióxido de hidrógeno, la fibrina, por el contrario, le descompone con rapidez. Este carácter es muy digno de llamar la atencion de los fisiólogos.

Por este procedimiento se vé que en la mayor parte de casos los cuerpos simples ó compuestos obran sobre el bióxido de hidrógeno por el solo hecho de su presencia, y sin que nos sea posible esplicar la naturaleza de las fuerzas que se desarrollan.

§. 71. El bióxido de hidrógeno se prepara por medio del de bario. Para ello se introduce en un vaso rodeado de hielo, ó mejor de una mezcla frigorífica, agua pura con cerca de la mitad de su volúmen de ácido clorídrico concentrado; encima se echa bióxido de bario pulverizado y desleido préviamente en una pequeña cantidad de agua.

La mitad del oxígeno del bióxido alcalino se une á una porcion del agua para reducirla á agua oxigenada, mientras que el protóxido de bario actuando sobre el ácido clorídrico forma agua y cloruro de bario que queda en disolucion.

La reaccion se esplica por medio de la fórmula siguiente:

$$BaO^2+HO+HCl+Aq=HO^2+BaCl+HO+Aq.$$

Si se echa en esta nueva disolúcion ácido sulfúrico, se forma sulfato de barita insoluble y el ácido clorídrico se hallará regenerado,

$$SO^3,HO+BaCl=BaO,SO^3+HCl.$$

Separando el sulfato de barita por filtracion y añadiendo al líquido claro una nueva cantidad de bióxido de bario, se reproducirán los fenómenos anteriores formándose otra proporcion de agua oxigenada: no es posible por este medio cargar el agua mas que con 35 á 40 veces su volúmen de oxígeno. En llegando á este punto es preciso separar del bióxido de hidrógeno todo el cloruro de bario formado, á cuyo fin se echa en el líquido una disolucion de sulfato de plata con lo que se producirán sulfato de barita y cloruro de plata insolubles, fáciles por lo tanto de separar por filtracion y no quedará mas que una disolucion de bióxido de hidrógeno en agua pura.

Esponiendo esta mezcla en el vacío al lado de una cápsula que contenga ácido sulfúrico en su máximum de concentracion, el agua se absorve poco á poco y se obtiene bióxido de hidrógeno perfectamente puro.

§. 72. Es fácil determinar la composicion del bióxido de hidrógeno descomponiendo por el calor un peso conocido de él: el oxígeno se desprenderá pudiéndose medir fácilmente su volúmen y quedará por resíduo agua pura: por cuyo medio se reconoce que el bióxido de hidrógeno contiene dos veces tanto oxígeno como el agua.

Para conseguirlo se introducen en un matracito (fig. 17) un peso conocido p de bióxido de hidrógeno diluido en agua para evitar una descomposicion muy

repentina, y se adapta á un tubo encorvado B dispuesto de modo que su estremidad esté mas alta que el mercurio que llena la probeta C. Se coloca encima una campana graduada y se quita ó se añade mercurio hasta que el nivel en la probeta coincida con el del mercurio de la campana : entonces se calienta el bióxido de hidrógeno despues de anotar con cuidado el volúmen del aire en la campana: la descomposicion del bióxido de hidrógeno es, por decirlo así, instantánea: se deja entonces que el aparato descienda á la temperatura circundante que en un tiempo tan corto no ha sufrido variacion como tampoco la presion barométrica. El volúmen del gas ha aumentado en la campana; fácilmente se determina este aumento haciendo que los dos niveles se igualen; se anota el esceso que lleva el nuevo volúmen al antiguo y por consiguiente multiplicando este volúmen valuado en centímetros cúbicos por el peso del centímetro cúbico de oxígeno, se conocerá el peso del oxígeno desprendido.

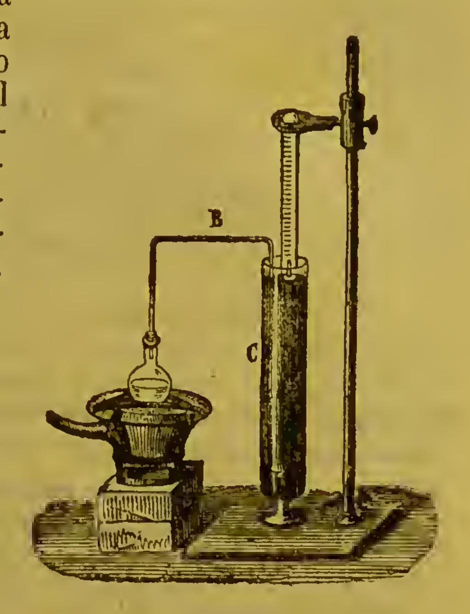


Figura 17.

Sea π este peso, $p-\pi$ el del agua que queda: se hallará que esta agua contiene precisamente el peso π de oxígeno; luego el agua oxigenada contiene dos veces mas oxígeno que la comun y debe representarse por la fórmula HO^2.

LECCION SESTA.

AZOE.—AIRE ATMOSFÉRICO.

Descripcion de los diferentes procedimientos empleados para la preparacion del azoe.—Propiedades de este gás.

Análisis cualitativa del aire atmosférico.—La atmósfera contiene oxígeno, azoe, ácido carbónico, vapor de agua, ácido sulfídrico, amoniaco, un principio hidro-carbonado y corpúsculos orgánicos.—Métodos por los que se puede determinar la proporcion exacta del oxígeno, del azoe, del ácido carbónico y del vapor de agua contenidos en la atmósfera.

Teoría de la combustion.

AZOE.

§. 73. El azoe no se ha señalado como un gas particular hasta por los años 1772. Su descubrimiento se debe á Rutterford. Obtenido anteriormente diversas veces se le habia confundido constantemente con el ácido carbónico que goza como él de la propiedad de apagar los cuerpos en ignicion.

Es el mas abundante de los elementos del aire atmosférico, de cuyo volúmen constituye las cuatro quintas partes: y tambien de él es de donde se estrae por lo comun.

El procedimiento de que por primera vez se valió Rutterford para estraerle se reducia á meter en una campana llena de aire un animal y dejarle allí hasta que se asfixiase completamente. Agitando el aire de la campana, despues de muerto el animal, con una sustancia alcalina, una lechada de cal, por ejemplo, se despojaba aquella atmósfera del ácido carbónico producido por la respiracion. Despues introducia otro animal, luego otro, y proseguia del mismo modo hasta que llegase el caso de morir instantáneamente un animal al meterle en la campana. El gas que quedaba en ella despues de absorvido el ácido carbónico era el azoe aunque mezclado con una corta porcion de oxígeno todavia.

Este método es largo, engorroso y por otra parte no dá por resultado un azoe puro. Pero se puede reemplazar el animal con una sustancia inorgánica que tenga grande afinidad con el oxígeno. La mayor parte de los metales podrian servir al intento, como tambien muchos de los metaloides. Por bastante tiempo se ha dado la preferencia al fósforo, utilizando para ello su combustion lenta ó bien la activa.

El primer método no es aplicable sino al caso en que solo se necesite una pequeña porcion de azoe. Basta para ello introducir un cilindro largo de fósforo en

una campana llena de aire puesta boca abajo en el baño hidroneumático; y manteniéndole en ella hasta que deje de lucir en la oscuridad, el aire quedará enteramente exento de oxígeno, dejando por resíduo únicamente azoe saturado de vapor de agua del que se le puede privar haciéndole pasar á frascos en que se introducen fragmentos de cloruro de calcio, sustancia muy ávida de humedad.

Para obtener el azoe mediante la combustion activa del fósforo se echa en el baño hidroneumático un flotador de corcho en cuyo centro se habrá hecho una cavidad destinada á sostener una cápsula de porcelana donde se han de encender fragmentos de fósforo.

Se inflama este y se cubre con una campana de vidrio de muchos litros de capacidad, haciéndola penetrar algunos centímetros en el agua. Empezada la combustion continúa por sí hasta que la atmósfera de la campana esté casi enteramente privada de oxígeno. El ácido fosfórico producido por la combinacion del fósforo con este gas, se disuelve, á medida que se forma, en el agua del baño. Terminada la combustion y fria la campana, hay que separar del azoe algunos vestigios de oxígeno, vapor de fósforo, ácido carbónico y humedad que le han quedado. Para conseguirlo se dejan metidos en él por algunas horas uno ó mas cilindros de fósforo que se apoderan del oxígeno: se hacen pasar despues unas cuantas burbujas de cloro para que desaparezca el vapor de fósforo: se agita el gas con una solucion de potasa que le quita el esceso de cloro y el ácido carbónico: y por último, se le deja por algunas horas en contacto con fragmentos de cloruro de cálcio fundido para privarle de toda humedad. Como se vé, esta manipulacion es larga y no permite tampoco obtener sino cantidades muy limitadas de gas azoe.

Para tenerle en abundancia se hace pasar una corriente de aire seco y exento de ácido carbónico por entre torneaduras de cobre calentadas al rojo oscuro: el metal absorve el oxígeno y el azoe queda libre, pudiéndosele recojer con facilidad en el baño hidrárgiro-neumático.

Esta esperiencia se hace introducieudo las torneaduras de cobre en un cañon de porcelana ó de vidrio poco fusible que se rodea con una hoja de laton para impedir que se deforme. Una de sus estremidades comunica con un aparato destinado á suministrar una corriente de aire, y á la otra se adapta un tubo encorvado para recojer gases. El cañon debe estar colocado horizontalmente sobre un pequeño hornillo de palastro estrecho y bastante largo para que aquel se caliente en toda su longitud. Se rodea de áscuas y empieza á salir el gas. Para privar al aire del ácido carbónico y del vapor de agua que contiene, basta interponer entre el cañon de porcelana y el aparato que suministra el aire, dos tubos en U; el primero lleno de piedra pomez empapada en una disolucion concentrada de potasa para que se apodere del ácido carbónico; y el segundo tambien lleno de pomez rociada con ácido sulfúrico concentrado, para retener la humedad. Este procedimiento muy sencillo debe emplearse con preferencia á todos los demás cuando se desean obtener grandes cantidades de azoe.

Tambien se puede extraer el azoe del aire por un medio cómodo, introduciendo en un frasco lleno de este fluido una disolucion acuosa de amoniaco y torneaduras de cobre: manteniendo tapado herméticamente el frasco y agitándole de cuando en cuando, el oxígeno del aire se dirije sobre el cobre formando un compuesto que se une con el amoniaco y el azoe queda libre.

La destilacion del azoito de amoniaco suministra igualmente un medio de obtener azoe perfectamente puro: basta en efecto calentar esta sal muy lijeramente para que se fraccione en azoe y en agua como lo demuestra la ecuacion siguiente:

$$AzO^3,\ AzH^3+HO=4HO+2Az.$$

§. 74. El aire no es la única sustancia capaz de suministrarnos azoe, pues que se puede preparar este gas por medio del amoniaco que es un compuesto de

azoe y de hidrógeno, fundándose en la grande afinidad del cloro para con este último gas. En efecto, si se hace llegar cloro á una disolucion acuosa de amoniaco se destruirá una porcion de este compuesto, formándose cloridrato de amoniaco y quedando el azoe en libertad.

Esta reaccion puede esplicarse por medio de la ecuacion:

$$4AzH^3+3Cl=3\,(ClH,\ AzH^3)+Az.$$

Puede ejecutarse la operacion del modo mas sencillo poniendo en comunicacion un balon, de donde se desprenda cloro, con un frasco de dos bocas que contenga una disolucion acuosa de amoniaco y adaptando á la otra boca un tubo para recojer gases. Cada burbuja de cloro determina el desprendimiento de otra de azoe que pone en libertad y que se puede recojer en campanas ó frascos llenos de agua. Se debe tener cuidado cuando se emplea este método de que el amoniaco esté siempre en esceso para evitar que se forme cloruro de azoe que es un compuesto muy instable y que detona con violencia.

§. 75. Sea cualquiera el método seguido en su preparacion, el azoe goza de las propiedades siguientes: Es un gas incoloro, inodoro é insípido; apaga instantáneamente, como el hidrógeno, los cuerpos en combustion, pero no se inflama como este. Es completamente impropio para la respiracion de los animales, cuya propiedad espresa bien el nombre que se le ha puesto. No es ácido ni alcalino, ni precipita el agua de cal, en lo cual se distingue del ácido carbónico que tambien apaga los cuerpos en combustion sin inflamarse.

La densidad de este gas es 0,972, el peso de su equivalente referido al hidrógeno es igual á 14.

Un litro de azoe puro y seco pesa gr. 1,2577.

El azoe no se disuelve en el agua sino en una proporcion pequeñísima, puesto que se necesitan 1000 litros de este líquido para disolver 25 de azoe. Se une con dificultad al oxígeno y forma con este cuerpo cinco combinaciones diferentes, todas bien definidas.

Tambien con el hidrógeno forma muchas combinaciones definidas de las que solo una es bien conocida, á saber: el amoniaco.

El azoe se combina con casi todos los cuerpos simples; pero tales combinaciones no se pueden obtener por la via directa sino por medios mas ó menos indirectos: tambien el azoe se distingue de los demas gases por sus propiedades negativas.

El azoe se produce á veces en abundancia en ciertas minas, habiéndose creido por mucho tiempo que el gas irrespirable que se encuentra en ellas era ácido carbónico. M. Leblanc fué el que demostró que este gas era azoe puro y que procedia de la oxidacion al aire de los sulfuros de hierro y cobre que se encuentran en mas ó menos abundancia en las paredes de las galerías.

AIRE ATMOSFÉRICO.

§. 76. El aire atmosférico era considerado por los antiguos como uno de los cuatro elementos de la naturaleza, y hasta los trabajos de Lavoisier y de Scheele no se tuvo exacto conocimiento de la composicion de este fluido. Sin embargo, antes de las notables esperiencias de estos sábios ya habia llamado este punto la atencion de los observadores. Así es, que siglo y medio antes de Lavoisier, Brun, farmacéutico de Bergerac, habia demostrado que el estaño calentado al aire se alteraba, se cubria de un polvo amarillento, que para nosotros es el óxido de estaño, y que al mismo tiempo este estaño aumentaba de peso. No dió al principio esplicacion alguna de este hecho; pero Juan Rey, médico de Perigord, fué el primero que trabajó por esplicarle: creia que el aire se habia mezclado

con el estaño; que al modo que el agua echada sobre la arena la impregna, el aire impregnaba tambien el estaño; en una palabra, segun él, el aire se espesaba y penetraba la sustancia del metal constituyendo con él una mezcla propiamente dicha.

Lavoisier fundado en la notable esperiencia, cuyos detalles daremos mas adelante, demostró que el metal no fijaba íntegramente el aire, como lo habia creido Juan Rey, sino que simplemente se apoderaba de un principio gaseoso particular contenido en él, aislando otro dotado de propiedades esencialmente distintas de las del aire y cuya mezcla con el que habia fijado el metal, constituia el mismo aire.

El aire atmosférico es el receptáculo de todos los gases permanentes que pueden existir en tal estado en la superficie del globo, los cuales se hallan simplemente mezclados. Que la composicion del aire es conocida, es un dicho verdadero, hablando en general; pero decir que se la conoce de una manera definitiva, seria incurrir en un grave error.

El aire contiene cierto número de principios fáciles de reconocer, otros que apenas se conocen, y sin duda existen en él otro número mayor que no son conocidos.

El azoe forma su mayor parte; el oxígeno existe en él en una gran proporcion; el ácido carbónico y el vapor de agua se hallan en cantidades pequeñísimas comparativamente: el hidrógeno sulfurado, el amoniaco y un carburo de hidrógeno, que parece ser el gas de los pantanos, se encuentran en proporciones aun mas pequeñas todavía. En estos últimos años se ha comprobado tambien la existencia del yodo en el aire; además se demuestra la de corpúsculos de naturaleza orgánica que se condensan con el vapor del agua sobre los cuerpos frios, y se descomponen rápidamente á la temperatura ordinaria exalando olor fétido.

Se ha sospechado que existe óxido de carbono en el aire, pero sin que hasta el dia se haya podido demostrar de un modo positivo.

§. 77. Entre todos los descubrimientos de la química moderna, el de la composicion del aire hecho por Lavoisier, constituye una teoría á la que eternamente irá unido su nombre: vamos á describir el procedimiento que empleó este químico para hacer la análisis cualitativa del aire. Se funda su método en la propiedad que tiene el mercurio de oxidarse á una temperatura determinada y de volver á recobrar su estado metálico, abandonando el oxígeno de que se habia apoderado, cuando se aumenta dicha temperatura. La esperiencia fué hecha por Lavoisier en un aparato conocido con el nombre de *Infierno de Boyle*, el cual se reduce á un matraz (fig. 18) de cuello muy largo y doblemente encorvado, de modo que el brazo abierto venga á parar hasta la parte superior de una campana colocada sobre el mercurio: introdujo cuatro onzas de este metal en el matraz, y despues por medio de un sifon estrajo una porcion del aire contenido en la campana, teniendo cuidado de anotar la altura del mercurio, la temperatura y la presion.

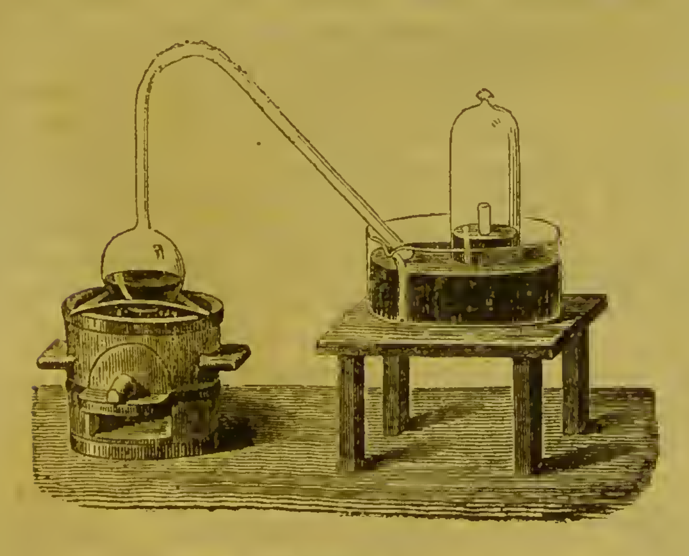


Figura 18.

Dispuesto asi todo, calentó el mercurio hasta la ebulicion, á cuya temperatura le mantuvo casi contínuamente por espacio de doce ó quince dias. El primer dia

no observó nada de particular, el segundo vió nadar en la superficie del metal particulitas rojas que por espacio de siete á ocho dias fueron multiplicándose en número y tamaño, y cuya proporcion no pareció aumentar sensiblemente en lo sucesivo. La esperiencia se terminó al cabo de dicho tiempo y se halló que el volúmen del aire contenido en el aparato habia disminuido.

Por otra parte, habiendo reunido la sustancia roja y calentádola en una retortita de vidrio muy pequeña, provista de su recipiente y de un tubo encorvado para recojer gases, se descompuso completamente al calor rojo y se obtuvo una cantidad de oxígeno que representaba perfectamente la diferencia entre el volúmen primitivo del aire y el que presentaba el gas al terminar la esperiencia.

El aire habia cedido en esta circunstancia una cantidad de oxígeno igual á casi la quinta parte de su volúmen: el gas restante que componia algo mas de los cuatro quintos del volúmen del aire empleado presentaba todas las propiedades del azoe.

Sin embargo, este medio, escelente para reconocer la naturaleza de los principios constitutivos del aire, es muy inexacto para determinar su proporcion precisa.

Al mismo tiempo que Lavoisier ponia fuera de duda la composicion del aire, mediante la memorable esperiencia que acabamos de describir, Scheele demostraba que los sulfuros alcalinos absorven una parte del aire dejando un considerable resíduo que no goza de la propiedad de sostener la vida de los animales y la combustion de los cuerpos inflamados, en una palabra, llegaba al mismo resultado que el químico francés: solamente que midiendo con el mayor cuidado los gases antes y despues de la esperiencia, Scheele hallaba en el aire una proporcion de oxígeno mucho mayor que la encontrada por Lavoisier, y por consiguiente una cantidad menor de azoe.

Los dos métodos son imperfectos; por el procedimiento de Lavoisier el mercurio no podia llegar á absorver hasta los últimos vestigios de oxígeno diluidos en la considerable masa de azoe. El método de Scheele pecaba por el contrario en el estremo opuesto, pues que el sulfuro alcalino absorvia además del oxígeno una cantidad bastante apreciable del azoe que le rodeaba: pero Lavoisier aislaba los dos gases que constituian el aire y podia por este medio comprobar la proporcion de uno y otro: mientras que Scheele solo obtenia el oxígeno por diferencia; era, pues, su método bastante inferior al del químico francés.

El medio siguiente dá resultados mucho mas preferibles bajo el punto de vista de la exactitud.

§. 78. Se toman en un tubo estrecho y graduado puesto sobre el mercurio, 100 partes de aire y se introduce un cilindro de fósforo bastante largo para ocupar toda la parte vacía del tubo; es necesario además que las paredes de este estén humedecidas con agua. Por medio de estas precauciones el ácido fosforoso que se forma, se disuelve rápidamente, el aire se halla por todas partes en contacto con una superficie reciente de fósforo y se verifica la absorcion del oxígeno con la mayor facilidad; el esperimento está terminado cuando transportando el aparato á la oscuridad no aparece luminoso el fósforo. Se quita entonces este y se mide el resíduo gaseoso, despues de ajitarle por algunos instantes para determinar la precipitacion del vapor de fósforo. En verano esta esperiencia dura algunos minutos: si la temperatura es baja, se prolonga algo mas, tardando en concluirse algunas veces hasta 3 ó 4 horas. Como término medio de muchas esperiencias se obtienen siempre 79 partes de resíduo; existen, pues, en las 100 partes de aire analizadas, 21 de gas oxígeno.

Como no siempre hay proporcion de un cilindro de fósforo de forma regular como exije el procedimiento que acabamos de describir, y además se requiere bastante tiempo para terminar la esperiencia, se prefiere con

frecuencia la combustion viva de este cuerpo, la cual se ejecuta sobre el agua valiéndose de una campana encorvada (fig. 19). Despues de introducir en la campana 100 partes de aire exactamente medidas, se coloca un gramo de fósforo en su panza y se calienta con una lámpara de alcool suavemente al principio para evaporar la pequeña porcion de agua que puede tener; pero una vez evaporada esta, debe, por el contrario, calentarse fuertemente y con prontitud para que se inflame el fósforo, y entonces se presenta una aureola verdosa. Continuando calentándolo, esta aureola se va alejando poco á poco de la parte superior de la campana, recorre todo el espacio ocupado por el aire, y por último, llega á la superficie del agua donde parece estinguirse. Fácil es comprender lo que pasa en esta esperiencia.



Figura 19.

Hemos dicho que era necesario calentar fuertemente el fósforo luego que el agua se ha evaporado. En efecto, si se descuidase esta precaucion, se evaporaría tambien el fósforo sin inflamarse; la campana se llenaría de una mezcla de oxígeno, azoe y vapor de fósforo, y elevándose bien pronto la temperatura hasta el punto de verificarse la combustion de este, podria tener lugar una detonacion que rompería la campana y lanzaría lejos el fósforo inflamado. No es de temer este inconveniente procediendo del modo que se ha indicado.

Lo mismo que en el caso anterior se halla por término medio de muchas esperiencias

Oxígeno.	21
Azoe	79
Aire.	100

§. 79. La análisis del aire atmosférico por medio del eudiómetro, dá resultados sumamente precisos, cuando se hace con todo el cuidado conveniente. Supongamos que se introduzcan en el eudiómetro de Volta, ó mejor en el de mercurio, un volúmen V de aire y otro V' de hidrógeno muy puro, procurando que haya algun esceso de este: haciendo atravesar por la mezcla una chispa eléctrica se obtendrá un resíduo cuyo volúmen representaremos por V''.

El volúmen del gas existente en el eudiómetro antes de la detonacion, estará representado por,

$$V+V'$$

y como V'' representa el resíduo, el volúmen del gas que ha desaparecido, estará espresado por $V+V'-V''$:
que por consiguiente será el agua resultante, segun hemos demostrado en la leccion anterior, de la union de dos volúmenes de hidrógeno y uno de oxígeno y en la que el volúmen de este último gas estará representado por

$$\frac{V+V'-V''}{3}$$

y el del azoe será necesariamente

$$V-\frac{(V+V'-V'')}{3}$$

Para que se nos comprenda mejor, pondremos un ejemplo numérico: introduzcamos en el eudiómetro 100 volúmenes de hidrógeno y 100 de aire y hagamos pasar por la mezcla una chispa eléctrica: inmediatamente se combinarán los dos gases en estado de agua y se obtendrá un resíduo gaseoso compuesto del azoe del aire y del esceso del hidrógeno empleado. Si entonces observamos el volúmen del gas desaparecido, veremos que es 63, porque solo habrán quedado en el eudiómetro 137: pero conocemos la composicion del agua, sabemos que estos 63 volúmenes están formados de

Oxígeno. . . . . 21 volúmenes.
Hidrógeno. 42

luego esta esperiencia, lo mismo que la de la combustion del fósforo, nos conduce al mismo resultado, á saber, que en 100 volúmenes de aire hay

Oxígeno. 21
Azoe.. 79

Por último, debemos á Gay-Lussac un procedimiento de análisis del aire fundado en la fácil oxidacion del cobre bajo la influencia de los ácidos, por ejemplo el sulfúrico diluido. Se introduce una lámina de cobre humedecida con un ácido, en un tubo graduado y se observa el volúmen de aire que ha desaparecido. El azoe se dosifica directamente, y el oxígeno por diferencia entre el volúmen primitivo y el último.

§. 80. Ninguno de los procedimientos que acabamos de describir permiten valuar la proporcion de oxígeno y de azoe contenidos en el aire, mas que en volúmen, y por consiguiente no dan resultados tan exáctos como los que podria suministrar el peso de estos dos elementos.

Guiado de este pensamiento M. Brunner, profesor de química en Berna, tuvo la feliz ocurrencia de absorver el oxígeno de la atmósfera por medio de cuerpos susceptibles por su aumento de peso, de facilitar el aprecio de la proporcion de este elemento que entra en una cantidad determinada de aire. Este método, aunque muy ingenioso, era insuficiente; porque si bien permitía valúar la proporcion del oxígeno en peso, no podia conducir en cuanto al azoe mas que á una valuacion en volúmen.

Algunos años despues M. Dumas y Boussingault resolvieron completamente este importante problema por el método que vamos á describir, mediante el cual consiguieron analizar el aire pesando su azoe y su oxígeno.

Se toma un balon B (véase la fig. 20 en las láminas) de la capacidad de 15 á 20 litros, que tiene una guarnicion metálica con una llave en su parte superior para poder hacer en él el vacío. Se estrae el aire y se hace comunicar el balon con un tubo de vidrio poco fusible T lleno de cobre metálico puro y muy poroso, como el que se obtiene oxidando virutas de este metal y reduciendo el óxido formado, por medio del hidrógeno seco. Este tubo tiene ademas las dos llaves *rr* que permiten tambien hacer el vacío como en el balon. Se determina de antemano el peso del tubo lleno de cobre y vacío de aire, asi como el del balon vacío.

Delante del tubo en que está el cobre metálico se colocan tubos de Liebig, y una série de otros en U de los que unos contengan fragmentos de piedra pomez humedecidos con ácido sulfúrico concentrado para retener la humedad del aire, y otros potasa cáustica para apoderarse de la pequeña cantidad de ácido carbónico que pueda hallarse en el aire.

Calentado el cobre hasta el calor rojo se abre la llave por donde debe entrar el aire el cual se precipita en el túbo en el que inmediatamente cede su oxígeno al cobre. Pasados algunos minutos se abre la otra llave y tambien la del balon que hace veces de aspirador y empieza á entrar en él poco á poco el azoe. Permaneciendo abiertas las dos llaves, el aire que tiende á precipitarse en el balon vacío se deseca primero y pierde su ácido carbónico, y despues pasando en con-

tacto con el cobre metálico le cede su oxígeno: de modo que en el balon entra el azoe puro. Cuando está lleno ó le falta poco para estarlo, se cierran todas las llaves. Se pesa entonces el balon lleno de azoe y la diferencia entre este peso y el que tenía al principio nos dará á conocer el del azoe que contiene. A su vez se pesa el tubo en que está el cobre, se hace el vacío y se vuelve á pesar.

Sean P y P′ los pesos del balon vacío y lleno de azoe: p p' y p'' los del tubo lleno de cobre y vacío de aire, del mismo tubo lleno de azoe y conteniendo el oxígeno fijado por el cobre, y del tubo vacío de aire y con el oxígeno fijado por el metal; tendremos pues

$$p'=p+O+Az$$
$$p''=p+O$$

de donde sale

$$P'-P+p'-p''=\text{al peso total del azoe.}$$
$$p''-p=\text{al peso del oxígeno.}$$

Por este método han demostrado MM. Dumas y Boussingault que el aire contiene por término medio en 100 partes de peso

Oxígeno.	23
Azoe	77
	100

lo cual conduce respecto á la composicion de este fluido en volúmenes á las cantidades:

Oxígeno	20,8
Azoe.	79,2
	100,0

resultado que proviene de dividir los números 23 y 77 que representan el peso del oxígeno y del azoe contenido en 100 partes de aire, por las densidades respectivas de estos gases.

§ 81. El aire además del oxígeno y del azoe contiene una corta cantidad de ácido carbónico y de vapor de agua; el último de los cualos puede evidenciarse esponiendo en medio de la atmósferá un cuerpo sólido cuya temperatura sea mas baja, pues inmediatamente se verán las superficies del cuerpo cubiertas de rocío ó de escarcha, procedentes de la solidificacion del vapor de agua en el aire: la presencia del ácido carbónico en el aire se demuestra esponiendo al contacto de la atmósfera una vasija que contenga una disolucion de cal bien clara y trasparente; la cual no tarda en formar en la superficie una película blanca, que cuando se la rompe es reemplazada por otra y que fácilmente se reconoce que es carbonato de cal.

La proporcion de estos gases se puede determinar por medio de diversos aparatos, de los que solo citaremos aqui el que se debe á M. Boussingault.

Este aparato consiste en una série de tubos en U (fig. 21) y de tubos de Liebig, en unos de los cuales se pone piedra pomez empapada en ácido sulfúrico y en otros potasa cáustica. Estos tubos, que se unen entre sí por medio de otros tubitos de goma elástica, comunican con un vaso lleno de agua de gran tamaño y capacidad conocida, al que se dá el nombre de aspirador. Cuando se abre la espita que tiene en su parte inferior empieza á salir el agua y entra á reemplazarla el aire, despues de atravesar los tubos que contienen ácido sulfúrico y potasa cáustica.

En los dos tubos colocados en la parte anterior, deja el aire su humedad, y en los dos siguientes el ácido carbónico que contiene. Pero como el gas que llega á estos tubos está completamente seco y al salir de ellos va saturado necesariamente de vapor acuoso, se ha dispuesto á continuacion otro tubo lleno de fragmentos de pomez empapado en ácido sulfúrico á fin de que retenga esta

corta porcion de vapor. El aumento de peso que esperimenten estos dos sistemas de tubos dá, pues, á conocer la proporcion de vapor acuoso y de ácido carbónico que ha atravesado el aparato.

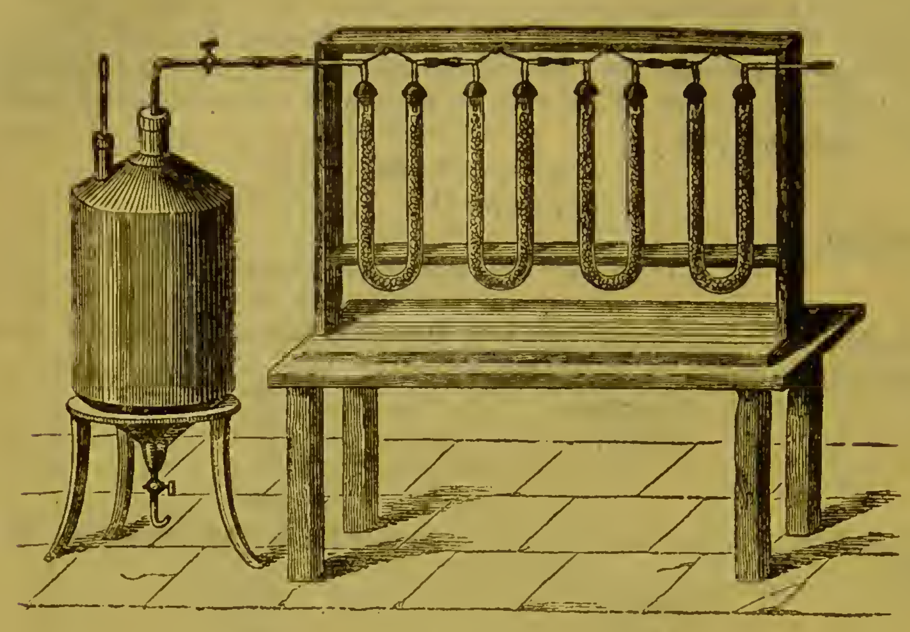


Figura 21.

Representando por V el volúmen de aire que llena el aspirador, por t la temperatura circundante y por f la tension máxima del vapor acuoso á esta temperatura, el peso P de este aire nos le dará la ecuacion

$$P=V\times1,2937\times\frac{1}{1+0,00366\,t}\times\frac{H-f}{0,760}$$

Si π y φ representan los pesos de vapor acuoso y de ácido carbónico deducidos de los pesos anteriores, se podrá sacar mediante dos sencillísimas proporciones los pesos de ácido carbónico y de vapor de agua contenidos en un peso determinado de aire atmosférico, en 100 partes, por ejemplo, y por consiguiente los volúmenes de estos gases que forman un volúmen dado de este fluido.

Tendrémos, pues:

$P+\pi+\varphi : \pi :: 100 : x$ $\quad x$=peso del vapor acuoso.

$P+\pi+\varphi : \varphi :: 100 : y$ $\quad y$=peso del ácido cárbónico.

El ácido carbónico existe siempre en el aire, pero en proporciones muy variables: en los sitios habitados es siempre mas considerable que en el campo. Th. de Saussure y despues de él MM. Boussingault y Lewy han puesto fuera de duda este resultado: en efecto, segun las observaciones de estos dos químicos, el aire en París contiene por término medio en 10,000 volúmenes 3,19 de ácido carbónico, mientras que en Montmorency solo han hallado 2,98.

El ácido carbónico aumenta durante la noche, y algunas horas despues de salir el sol decrece considerablemente su cantidad por la descomposicion de este ácido bajo la influencia de las partes verdes de los vejetales.

Si llueve, disminuirá la cantidad de ácido carbónico, porque en razon de su solubilidad es arrastrado con la lluvia en disolucion: finalmente, los hielos parece que aumentan la proporcion de este ácido en la atmósfera.

En resúmen, si tomamos un término medio entre los resultados de las diversas análisis ejecutadas con el fin de determinar la proporcion de esta sustancia en el aire, se halla que varía entre 4 y 6 diezmilésimas.

§. 82. En el aire existe tambien un principio que contiene carbono; Th. de Saussure fué el primero que lo demostró introduciendo aire privado de ácido carbónico en un eudiómetro y haciendo ver que despues de mezclarle con hidrógeno se formaba además del vapor acuoso un gas que contenia ácido carbónico, puesto qne enturbiaba sobremanera el agua de cal, y antes de quemar el gas no producia en ella la menor alteracion.

M. Boussingault repitió las esperiencias y demostró que el aire contenia tambien una sustancia hidrogenada: para comprobarlo hizo pasar una corriente de aire privado de agua y de ácido carbónico por entre óxido de cobre calentado hasta el rojo, y reconoció que habia formacion de agua y de ácido carbónico: las proporciones que halló de hidrógeno y de carbono son tales, que hay motivo para pensar que este cuerpo hidrogenado y carbonado es el gas de los pantanos C^2H^4, el cual es sabido que se produce en gran abundancia en la superficie del terreno á consecuencia de la descomposicion espontánea de las materias orgánicas, pero esta asercion no hay dato alguno que la justifique. Otros químicos creen que el carbono y el hidrógeno que existen en el aire, segun lo comprueba la esperiencia anterior, dependen de la presencia en este fluido de ciertas sustancias de naturaleza desconocida llamados *miasmas*, que se desarrollan en la putrefaccion de las sustancias animales y constituyen una causa permanente de insalubridad en ciertos sitios, como la Toscana, las lagunas Pontinas, etc. Estas materias parecen ser solubles en el agua: porque si se deja en medio de un aire viciado de este modo una vasija fria, no tardan en cubrirse sus paredes de un rocío que se pudrirá con la mayor facilidad, indicando este hecho que contiene sustancias orgánicas susceptibles de descomponerse bajo la mas leve influencia.

§. 83. La constancia que se observa en la composicion del aire ha sido causa de que algunos químicos le hayan considerado no como una mezcla, sino como una combinacion definida de oxígeno y azoe. Vamos á aducir algunas pruebas que demuestran que esta hipótesis es inadmisible.

La esperiencia enseña que siempre que se combinan dos gases lo verifican en relaciones de volúmen muy sencillas: pero las infinitas análisis ejecutadas por tantos hábiles prácticos, están tan conformes entre sí y los medios empleados al intento son tan delicados, que no es posible atribuir á error en las esperiencias, las diferencias entre las cantidades obtenidas y las que se admiten en la hipótesis de una combinacion definida.

Por otra parte, cuando se mezcla oxígeno y azoe bien puros en las proporciones que constituyen el aire, se produce un fluido que goza de todas las propiedades de este, sin que se observe el menor desprendimiento de calor ni de electricidad, fenómenos que acompañan siempre á las combinaciones químicas. Pero entre todas las pruebas que conducen á demostrar que el aire es una simple mezcla, la mas convincente es, sin contradiccion, la que se refiere á la manera de ser de este fluido con el agua.

Hemos visto en el párrafo 60 que cuando se hierve agua que haya estado en contacto con la atmósfera, se desprende un gas en el que el oxígeno y el azoe no se hallan en las mismas proporciones que en el aire, lo cual no podria ser si este fuese una combinacion definida. Si efectivamente el aire no es mas que una mezcla, como los gases que le constituyen no tienen la misma solubilidad, el gas disuelto debe presentar una distinta constitucion que la del aire atmosférico. El cálculo nos facilitará la determinacion de las proporciones de oxígeno y azoe disueltas en el agua y podremos convencernos de que difieren poco de las que suministra la esperiencia.

Representadas las fracciones de solubilidad del oxígeno y del azoe por $\frac{25}{1000}$ respecto del azoe y $\frac{46}{1000}$ respecto del oxígeno,

poniendo estos gases puros en relacion con el agua á la presion de 0,76 metros resulta que tales cuales existen en la atmósfera, deberán disolverse en el agua en la relacion de

$$\frac{20,8}{100} \times \frac{46}{1000} \text{ de oxígeno.}$$

$$\frac{79,2}{100} \times \frac{25}{1000} \text{ de azoe.}$$

y efectuado el cálculo nos dá

Oxígeno.	0,0092
Azoe..	0,0200
	0,0292

cuyos números son entre sí como

31,5
68,5
100,0

los cuales difieren muy poco de

Oxígeno.	32
Azoe..	68
	100

que son los que dá la análisis directa de la mezcla sacada del agua.

§. 84. En la leccion tercera, párrafo 46, hemos hecho ver que un chorro de gas hidrógeno se inflama cuando se le aproxima un cuerpo en ignicion, originando al quemarse agua perfectamente pura; y que esta combustion acompañada de un calor de los mas intensos, no produce sin embargo mas que una luz sumamente débil.

La propiedad iluminante y la calorífica no dependen, pues, de la misma causa; y el estudio de la llama nos va á esplicar estas diferencias.

¿Qué es *la llama*? Es el chorro luminoso producido por la combustion de un gas. Una bujía se quema, la materia sólida que la constituye se funde y reduce á vapor, ó se descompone produciendo gases que uniéndose con el oxígeno del aire desarrollan gran cantidad de calor y forman la llama.

¿Qué aspecto nos presenta la llama, por ejemplo, la de una bujía? Por lo general está formada de dos conos opuestos base á base: el cono inferior es mas oscuro, á escepcion del lijero borde que le circuye, ocupado por los gases que se desprenden á lo largo del pábilo.

La parte oscura interior está rodeada en toda su estension de otra mas luminosa que constituye la mayor parte del cono superior, y por último está terminada por una zona poco visible que casi se confunde con el aire: en la capa luminosa y brillante se verifica la combustion de los gases contenidos en la parte central, separándose el hidrógeno y el carbono para quemarse y dando orígen el primero á la formacion de agua, y el segundo á la de óxido de carbono y ácido carbónico: pero este segundo elemento, el carbono, no se une por completo al oxígeno atmosférico; sino que escapando de la combustion, parte de él se fija en la llama y es precisamente lo que le dá brillo.

En efecto, si pasamos y repasamos por esta parte de la llama un cuerpo frío, por ejemplo, una salvilla de porcelana, el depósito de carbon que cubrirá su superficie y la formacion de agua, que se puede recojer sobre la llama, comprobarán completamente nuestra asercion.

Puesto que dominen el hidrógeno y el carbon, y puesto que falte oxígeno, allí es donde debemos colocar los cuerpos que queremos enrojecer y no oxidar: en una palabra, será una llama *reductriz* ó *de reduccion*.

En la parte esterior y poco luminosa hay afluencia de oxígeno en gran esceso; la utilizaremos, pues, para hacer las combustiones, y la denominaremos llama *oxidante* ó *de oxidacion*. Es la parte en que la temperatura está mas elevada.

En resúmen, vemos que la llama de hidrógeno puro tiene una luz débil; que la de una bujía alumbra mas; pero que es preciso distinguir en esta última la zona en que domina el carbono, que es muy brillante, y la esterior que envuelve la llama, la cual contiene un esceso de oxígeno y es muy poco luminosa.

Por otra parte, cuando se quema el hidrógeno, el producto de la combustion es un gas, vapor de agua: en la parte esterior de la llama tambien predomina un gas, el oxígeno; en ambos casos la llama es poco luminosa.

Pero si examinamos su parte brillante, veremos que en su interior hay un cuerpo sólido, carbon enrojecido.

Antes de deducir de estos hechos, que un cuerpo sólido dá á la llama propiedades iluminantes, tratemos de reproducir este fenómeno bajo otras formas. En efecto, si dirijimos un surtidor de hidrógeno sobre un anillo de alambre de platino, al momento la luz adquiere suma intensidad, y la llama de este gas tendrá el suficiente brillo para poderla aplicar al alumbrado. Ciudades enteras y especialmente Passy, están alumbradas por este procedimiento.

Si se dirije el surtidor de hidrógeno (fig. 22) haciéndole atravesar por una capa delgada de un carburo volátil de hidrógeno, por ejemplo, la benzina, y encendemos el chorro gaseoso, arderá con todo el brillo del gas de la ulla comun.

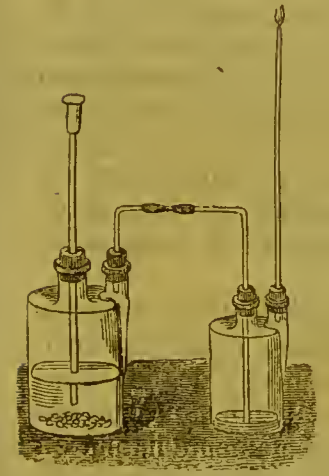
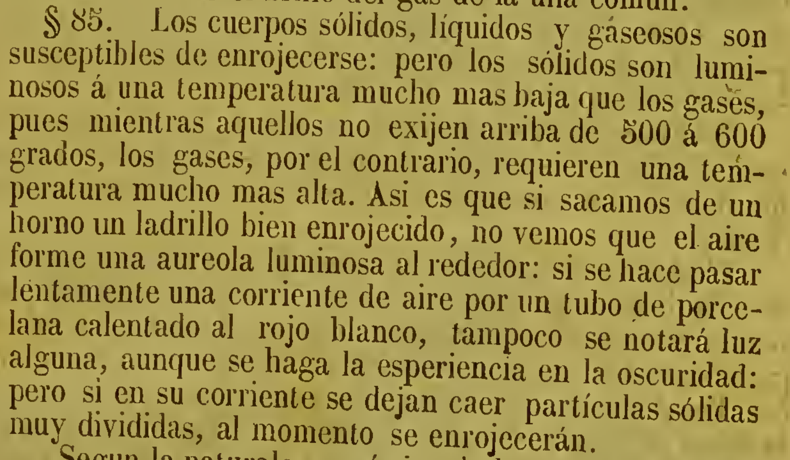
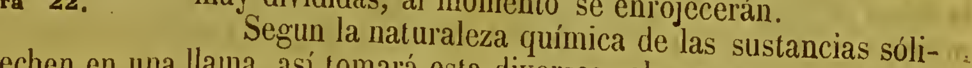


Figura 22.



§ 85. Los cuerpos sólidos, líquidos y gáseosos son susceptibles de enrojecerse: pero los sólidos son luminosos á una temperatura mucho mas baja que los gases, pues mientras aquellos no exijen arriba de 500 á 600 grados, los gases, por el contrario, requieren una temperatura mucho mas alta. Así es que si sacamos de un horno un ladrillo bien enrojecido, no vemos que el aire forme una aureola luminosa al rededor: si se hace pasar lentamente una corriente de aire por un tubo de porcelana calentado al rojo blanco, tampoco se notará luz alguna, aunque se haga la esperiencia en la oscuridad: pero si en su corriente se dejan caer partículas sólidas muy divididas, al momento se enrojecerán.



Segun la naturaleza química de las sustancias sólidas que se echen en una llama, así tomará esta diversos colores.

Las sales de litina le dan color rojo, lo mismo que las de estronciana: las de barita, ó el ácido bórico la tiñen de verde: las de cobre de azul: la sosa la vuelve amarilla, y la potasa de un bello azul de violeta.

Estas diversas esperiencias se ejecutan con la mayor sencillez en el surtidor de hidrógeno de una lámpara filosófica esponiendo á su corriente un alambre de platino mojado en las disoluciones de las sustancias citadas.

Tambien se pueden ejecutar con igual facilidad por medio del *soplete;* el cual se reduce á un tubo de laton ensanchado y encorvado en un ángulo recto por una de sus estremidades que termina en otro tubito de platino, el cual se mete en la llama. La estremidad opuesta es de marfil destinada á introducirla entre los lábios para soplar. El uso de este instrumento se reduce á espeler, mediante las contracciones de los músculos de los carrillos, el aire que se introduce por las fosas nasales, por cuyo medio no se fatiga el que opera, y no se espele el aire de los pulmones que contiene gran cantidad de ácido carbónico.

Este pequeño y sencillísimo instrumentito es muy útil al mineralogista y al químico. Solo se requiere para operar con él un corto número de reactivos mediante los cuales se pueden descubrir todos los cuerpos de la naturaleza, sabiendo utilizar bien las reacciones diferentes de la llama de reduccion y de la de oxidacion.

§ 86. Todos sabemos los riesgos á que están espuestos los operarios que trabajan en las minas de ulla. Por mucho tiempo se ha tratado de buscar los medios de ponerlos á cubierto de tales peligros, y Davy ha logrado resolver la cuestion completamente y del modo mas satisfactorio.

Hagámonos ante todo cargo de algunas sencillísimas esperiencias. Si adaptamos á una vejiga llena de una mezcla gaseosa detonante un tubo de vidrio y encendemos el gas en su orificio, se comunicará la llama á la parte interior con grave riesgo del que opera: si el tubo de vidrio fuese bastante largo, habria muchas probabilidades de que no retrogradaría la llama : pero siendo un tubo de laton muy estrecho y largo, de seguro la mezcla no se inflamaría, y menos aun, si se interponen algunas telas metálicas.

Por último, si dirijimos un chorro de gas encendido sobre una tela metálica de mallas muy estrechas, cuidando de que la llama no enrojezca los hilos metálicos, estos enfriarán lo bastante el gas para que no pueda quemarse al otro lado de la tela.

Comprobados estos resultados ¿qué hizo Davy? Rodeó enteramente con semejante red metálica una lámpara comun de aceite: la combustion continuó verificándose como antes: introdujo la lámpara asi cubierta en el gas hidro-carburado de las ulleras, y vió comprobado que al principio el gas penetrando en la lámpara se mezclaba con el aire contenido en ella y producia una lijera detonacion, y que despues se apagaba la luz por falta de aire: tal es el sencillísimo principio sobre que estriba la construccion de las lámparas de seguridad que tantos servicios están prestando en el dia.

Solo hay un inconveniente, y es que falto de luz el obrero, puede perderse en el fondo de las galerías subterráneas. Para ocurrir á él se ha echado mano de un medio bien conocido y demostrado esperimentalmente, de la lámpara sin llama.

El platino enrojecido á la llama de una lámpara de alcool continúa ardiendo en ella despues de apagada la luz. Esta propiedad del platino se demuestra arrollando en espiral un alambre de este metal y fijándole en la mecha de una lámpara de alcool: apagando esta de un soplo, el metal continúa candente como antes. Por desgracia el platino cuya superficie se conserva perfectamente limpia en la llama de alcool, se cubre de negro de humo en la lámpara de aceite de los mineros y no tarda en dejar de funcionar; razon por la que se ha renunciado casi completamente á su uso.

LECCION SÉTIMA.

COMBINACIONES DEL AZOE CON EL OXÍGENO.

Exámen de los diferentes compuestos que forman el azoe y el oxígeno.—Protóxido de ázoe.—Bióxido de ázoe.—Acido azooso.—Acido hipo-azoótico.—Acido azoótico, anhidro é hidratado.

§ 87. El azoe forma con el oxígeno cinco combinaciones definidas: las cuales contienen para la misma proporcion de azoe cantidades de oxígeno que son entre sí como la série de los números naturales 1, 2, 3, 4 y 5. Su composicion espresada en fórmulas es la siguiente:

El protóxido de azoe.	AzO
El bióxido.	AzO^2
El ácido azooso.	AzO^3
El ácido hipo-azoótico.	AzO^4
El ácido azoótico	AzO^5

PROTÓXIDO DE AZOE.

§ 88. Muchos metales como el cinc y el hierro producen por su contacto con el ácido azoótico una mezcla de protóxido y de bióxido de azoe. Dejando esta mezcla por algun tiempo sobre limaduras de hierro húmedas, el bióxido cede la mitad de su oxígeno al metal y se transforma en protóxido. Este procedimiento, aunque de fácil ejecucion, rara vez se pone en práctica.

Es preferible para obtener este gas puro someter á la destilacion el ázoato de amoniaco. La afinidad del hidrógeno del amoniaco para con el oxígeno del ácido azoótico, tiende á su union bajo la influencia del calor, se origina agua y al mismo tiempo se obtiene protóxido de azoe. Si la sal empleada es bien pura no quedará resíduo.

Esta operacion se ejecuta poniendo azoato de amoniaco, bien desecado préviamente, en una retortita de vidrio á la que se adapta un tubo para recojer gases. Se calienta gradualmente la sal, bien sea con áscuas ó con una lámpara de alcool; luego que se funde, entra en ebulicion y deja, por último, desprender abundancia de gas que se recoje en el baño hidroneumático, ó mejor en el de mercurio.

La reaccion se esplica por la siguiente ecuacion.

$$AzO^5, AzH^3, HO = 4(HO) + 2AzO.$$

§ 89. El protóxido de azoe es un gas incoloro é inodoro, de sabor lijeramente sacarino. Su densidad es 1,527: un litro de él pesa gr. 1,976. El peso de su equivalente respecto del hidrógeno es 22. El agua disuelve cerca de las cuatro quintas partes de su volúmen. El alcool disuelve todavía mayor cantidad.

El protóxido de azoe aviva la combustion de los cuerpos de orígen orgánico que no presentan mas que algunos puntos en ignicion, del mismo modo que lo verifica el oxígeno. Un fragmento de carbon encendido por una de sus estremidades presenta el mismo fenómeno.

El hidrógeno se quema en este gas á la temperatura roja produciendo agua y azoe. El azufre encendido débilmente se apaga en el protóxido de azoe: pero si se mete en un frasco lleno de este gas un fragmento de azufre ardiendo por una gran superficie, se verifica la combustion con gran energía.

El fósforo arde en el protóxido de azoe con luz blanca muy brillante.

No debe causar admiracion que la combustion de los cuerpos en el protóxido de azoe sea mas enérgica que en el aire, si reflexionamos que en volúmenes iguales contiene dicho gas mucho mas oxígeno que el aire: pero la condicion indispensable para que pueda tener lugar dicha combustion, es que la temperatura del cuerpo sumerjido en la atmósfera gaseosa sea suficiente para operar su descomposicion, á fin de que pueda unirse con el oxígeno que encierra.

§ 90. El protóxido de azoe, que es gaseoso á la temperatura ordinaria, se liquida á 0° bajo una presion de 30 atmósferas. Faraday fué el primero que le obtuvo en esta forma mediante un frio intenso y una considerable presion. Posteriormente preparó M. Natterer cantidades inmensas de él, y entonces se pudo verificar su liquidacion en grande escala, mediante un ingenioso aparato construido por M. Barthelemy Bianchi, segun datos é indicaciones que dió M. Dumas. Este aparato existe en la Facultad de Ciencias de París hace muchos años y siempre que funciona dá los resultados mas satisfactorios.

Se compone de un depósito ó caja de cobre M (véase la fig. 23 en las láminas) de 700 centímetros cúbicos de capacidad, forrado por fuera de una plancha de hierro forjado, bastante gruesa para resistir una presion de 600 á 700 atmósferas. Tiene una válvula esférica de resorte S (V. fig. 23 bis) que se abre hácia adentro; y en la otra estremidad una llave X de acero formada á rosca y terminada en una punta cónica que ajusta exactamente en un cono semejante abierto en la masa: un tubito muy pequeño que atraviesa de parte á parte la llave, facilita con solo dar algunas vueltas á la rosca Y la salida del gas líquido por la abertura y pico lateral X. B es un cuerpo de bomba de hierro forjado, que tiene medio metro de largo y de 12 á 15 milímetros de diámetro interior, perfectamente cilíndrico en toda su longitud, y que en su parte superior lleva una tuerca donde se atornilla el depósito M, y en la inferior una caja de cuero K en la que juega á frote fuerte una varilla de acero Q terminada en un piston de cobre. L es un refrigerante que tiene un revestimento de laton fijado á la bomba y con dos aberturas laterales NN′ (fig. 23) á las que se adaptan dos tubos, destinado el uno á dar entrada y el otro á dar salida á una corriente de agua fria.

G es un jarron de cobre donde se contiene el hielo que ha de refrescar la parte superior de la bomba y del depósito M.

La bomba se pone en juego por medio de un volante de cigüeña V y un excéntrico R que transforma el movimiento circular contínuo en otro rectilíneo alternativo vertical. La varilla del piston está siempre dirijida en un mismo plano por dos reglas de hierro F y F′ fijadas paralelamente una enfrente de otra sobre los largueros Z y Z′.

Todo el aparato descansa en una fuerte mesa de madera. Por el tubo U se introduce el gas que se tiene preparado en una bolsa de goma elástica P y que pasa por los frascos T y T′ llenos de cloruro de cálcio para que se deseque bien antes de entrar en el aparato.

Trescientos litros de gas dan cuatrocientos gramos de protóxido de azoe líquido.

Para hacer la esperiencia con él se saca del refrigerante el depósito y se recibe el líquido en tubos delgados fijados en medio de un frasco lleno de aire desecado por algunos fragmentos de cal.

El protóxido de azoe líquido es muy trasparente y dotado de suma movilidad: evaporado en el vacío dá hermosos cristales trasparentes de protóxido sólido: hierve á —88°.

Cuando se echa sobre mercurio produce la inmediata congelacion de este metal, al que por lo comun se le dá la forma de cilindros largos ó de medallas que se pueden golpear y martillar como el plomo, sin que se disgregue mercurio.

El agua en contacto de este líquido se congela inmediatamente: si está en gran cantidad, su solidificacion produce una esplosion capaz de romper el tubo.

Echando en él un cuerpo líquido causa un ruido semejante al del hierro candente cuando se mete en el agua. Los ácidos azoótico y sulfúrico se solidifican instantáneamente en contacto de este líquido: el alcool adquiere tal viscosidad que puede volverse hácia abajo la vasija sin que se vierta.

Un áscua puesta en este líquido sobrenada y dá vueltas sin cesar en su superficie ardiendo con viva incandescencia.

Esponiendo el protóxido de azoe en una cápsula de platino enrojecida, pasa al estado esferoidal y se evapora con lentitud: lo mismo sucede teniéndole á la temperatura ordinaria en una vasija; desaparece muy poco á poco, y se le puede conservar en estado líquido por espacio de media hora á lo menos, en los tubos en que se hacen estas esperiencias. Esto depende de que en virtud de la diferencia entre la temperatura de la vasija y la del punto de ebulicion del protóxido de azoe se produce un verdadero fenómeno de calefaccion análogo al que presenta el agua en un crisol de platino calentado á mas de 171°.

Ataca enérgicamente la piel produciendo en ella el efecto de una fuerte quemadura.

§ 91. Fácilmente se puede establecer la composicion del protóxido de azoe calentando en una campana encorvada puesta sobre el mercurio un volúmen determinado de este gas con un fragmento de potasio, de sulfuro de bario, ó de cualquier otra sustancia capaz de formar un compuesto fijo apoderándose del oxígeno de este gas. Concluida la operacion, es fácil cerciorarse de que el gas de azoe que queda de resíduo tiene un volúmen precisamente igual al del protóxido de azoe empleado.

Como la densidad de un gas representa el peso de la unidad de volúmen del mismo, resulta que si tomamos la densidad del protóxido de azoe para representar el peso del volúmen de gas empleado en la esperiencia, la densidad del azoe representará tambien el peso de un volúmen igual de este gas, y por consiguiente la diferencia entre las dos densidades representará el peso del volúmen del oxígeno que entra en la combinacion.

Luego si restamos del peso de un volúmen de protóxido de azoe ó de la densidad de este gas.	1,527
el peso de un volúmen de azoe ó su densidad.	0,972
nos queda	0,555
cuya cifra se aproxima bastante á.	$0{,}555 = \frac{1{,}106}{2}$

es decir, á la mitad de la densidad del oxígeno.

De aquí se deduce que un volúmen de protóxido de azoe encierra otro de azoe mas medio de oxígeno.

La misma consecuencia sacaremos haciendo detonar en el eudiómetro.

Protóxido de azoe. . . . . 100 volúmenes.
Hidrógeno. . . . . 100 id.

Despues del paso de la chispa quedará

Azoe. . . . . 100 volúmenes.

Por consiguiente han desaparecido completamente los 100 volúmenes de hidrógeno para formar agua.

Pero estos 100 volúmenes de hidrógeno exijen 50 de oxígeno para dar orígen á este compuesto. Deduciremos, pues, de esta esperiencia asi como de la anterior que

100 vol. de protóxido de azoe=100 vol. de azoe+50 de oxígeno.

ó bien 1 vol. de protóx. de az.= 1 vol. de az.+$\frac{1}{2}$ de oxíg.

La composicion del gas en centésimas se podrá establecer mediante estas dos proporciones :

$$1{,}527 : 0{,}972 :: 100 : x$$
$$1{,}527 : 0{,}555 :: 100 : y$$

de donde se deduce

Azoe.	63,65
Oxígeno.	36,35
	100,00

BIÓXIDO DE AZOE.

§ 92. Este compuesto se origina por el contacto de ciertos metales con el ácido azoótico diluido. Comunmente se usa al efecto el cobre: si el ácido que se emplea está bastante concentrado y además no se ha tenido cuidado de enfriar la vasija en que se verifica la reaccion, puede desprenderse hácia el fin de la operacion algo de protóxido de azoe. Cuando se desea un gas perfectamente puro es mejor emplear el mercurio ó la plata.

La operacion se ejecuta en un frasco de dos bocas enteramente semejante al en que se prepara el hidrógeno. Se ponen en su fondo torneaduras de cobre con suficiente cantidad de agua para mediar el frasco. A una de las bocas se adapta un tubo de recojer gases, y á la otra un tubo recto terminado en un embudo, que hace veces de tubo de seguridad, y que al mismo tiempo sirve para echar por él el ácido que se vaya necesitando. El gas, en razon de su escasa solubilidad, puede muy bien recojerse en el baño de agua. La reaccion se esplica por la siguiente ecuacion:

$$4(AzO^5,HO)+3Cu = 3(AzO^5,CuO)+ 4HO+AzO^2$$

§ 93. El bióxido de azoe es un gas incoloro: su densidad 1,039. Un litro de él pesa gr. 1,344. El peso de su equivalente referido al hidrógeno es igual á 30. Hasta el dia no se ha conseguido liquidarle por medio de las mayores presiones y mas bajas temperaturas que se pueden producir. El agua disuelve un veinteavo de su volúmen.

Goza de una propiedad notable que le distingue de los demas gases, y es la de que en el momento que se halla en contacto del aire, dá orígen á vapores rutilantes de ácido hipo-azóotico.

El bióxido de azoe no es un gas ácido. Si se hace pasar tintura de tornasol por una campana que contenga este gas puro, se ve que no se enrojece, pero lo verifica fuertemente si se introducen algunas burbujas de aire en la probeta, lo cual depende de la formacion del ácido hipo-azóotico. El calor rojo descompone el bióxido de azoe en azoe y ácido hipo-azóotico.

$$2AzO^2 = Az + AzO_4$$

§ 94. Hemos visto que el protóxido de azoe mantiene perfectamente la com-

bustion; y siendo el bióxido mas rico en oxígeno, parecia natural pensar que escitase la combustion con mayor energía que aquel: sin embargo, no sucede asi. Mas rico en oxígeno que el protóxido, es no obstante, mas estable: y no les es tan fácil á los cuerpos combustibles puestos en su contacto, apoderarse de su oxígeno y combinarse con él. Asi es, que un carbon encendido lijeramente, se apaga en cuanto se sumerje en una atmósfera de bióxido de azoe, al paso que si está fuertemente hecho ascua, arde en este gas con suma energia.

El fósforo puede fundirse en el bióxido de azoe sin inflamarse, al contrario de lo que sucede en el aire: pero el fósforo inflamado introducido en una atmósfera de bióxido de azoe, arde con una luz mucho mas viva que en el aire, tan brillante como la que presenta en el oxígeno puro. El azufre aunque esté bien encendido, se apaga en el bióxido de azoe.

Las sales de protóxido de hierro disueltas en agua, tienen la propiedad de absorber completamente el bióxido de azoe. La disolucion de la sal de protóxido que tiene un color verde azulado claro, pasa al rojo pardo, que va adquiriendo mayor intensidad á medida que se absorve el gas. Esta propiedad se utiliza en la análisis de los gases para separar el protóxido de azoe del bióxido, compuestos que se producen simultáneamente en una multitud de reacciones.

§ 95. La composicion del bióxido de azoe puede establecerse mediante procedimientos idénticos á los que hemos descrito relativamente al protóxido. Tenemos asi que

1 vol. de protóxido de azoe contiene $\frac{1}{2}$ vol. de azoe + $\frac{1}{2}$ vol. de oxígeno.

Las densidades del bióxido de azoe, del azoe y del óxígeno, están representadas por las cantidades siguientes:

Bióxido de azoe.	1,039
Azoe.	0,972
Oxígeno.	1,106

Por consiguiente, la composicion del bióxido de azoe en peso se deducirá de estas dos proporciones:

$$1,039 : \frac{0,972}{2} = 0,486 :: 100 : x \quad x = 46,66$$

$$1,039 : \frac{1,106}{2} = 0,553 :: 100 : y \quad y = 53,34$$

$$100,00$$

ÁCIDO AZOOSO.

§ 96. Hasta el dia no ha sido posible obtener este ácido en estado de pureza. Se puede preparar mezclando á una temperatura baja, cuatro volúmenes de bióxido de azoe y uno de oxígeno, resultado fácil de conseguir por medio de gasómetros arreglados convenientemente. Asi se obtiene un líquido de color azul intenso que goza de suma movilidad, y hierve hácia la temperatura de cero.

Tambien se forma este compuesto cuando el ácido azóotico actúa sobre una porcion de cuerpos orgánicos, y muy principalmente sobre almidon. En este caso está siempre mezclado con gran cantidad de ácido hipo-azóotico.

Por último, se puede igualmente obtener, como veremos en lo sucesivo, esponiendo el ácido hipo-azóotico á la accion de una pequeña proporcion de agua. Si esta estuviese en esceso se descompondria el mismo ácido azooso en ácido azóotico y bióxido de azoe.

En efecto resulta

$$3AzO^3 + Aq = AzO^5,HO + Aq + 2AzO^2.$$

Fácil es procurarse combinaciones del ácido azooso con las bases, y principalmente con la potasa y con la sosa. Basta para ello calentar con precaucion el azoato de potasa ó el de sosa: el oxigeno se desprende y quedan por resíduo azoitos. Estas reacciones se pueden esplicar mediante las dos ecuaciones siguientes:

$$AzO^5,KO=2O+AzO^3,KO$$
$$AzO^5,NaO=2O+AzO^3,NaO$$

Si se calentase aun mas, tambien se descompondrian los azoitos.

La composicion del ácido azooso puede deducirse de la análisis de un azoito, el de plata por ejemplo.

Asi se halla que 100 partes en peso de ácido azooso contienen

Azoe.	36,84
Oxígeno.	63,16
	100,00

Un volúmen de este compuesto encierra otro de azoe y uno y medio de oxígeno.

ÁCIDO HIPO-AZÓOTICO.

§ 98. Dejamos dicho arriba que este compuesto se origina siempre que se mezcla el bióxido de azoe con el aire ó con el oxígeno, empleando en esceso estos gases.

Segun esta observacion se podria prepararle haciendo pasar una corriente de este gas por un tubo enfriado convenientemente, con lo que el ácido hipo-azóotico producido, se condensaria totalmente.

Pero se obtiene con mas facilidad descomponiendo por el calor ciertos azoatos anhidros. El azoato de plomo es muy á propósito para el objeto. Se deseca primero calentándole con precaucion, y despues se le destila en retorta de grés ó de vidrio enlodada, adaptándole un tubo en U adelgazado por una de sus estremidades, y sumerjido en una mezcla de hielo y de sal.

El calor descompone el azoato de plomo: y como esta sal no contiene agua, y el ácido azóotico no puede existir en estado anhidro á la temperatura á que se verifica dicha descomposicion, se transforma en oxígeno y en ácido hipo-azóotico. Este se condensa en el tubo frio, y el oxígeno se desprende por la estremidad adelgazada.

§ 99. El ácido hípo-azóotico puede afectar sucesivamente los tres estados dentro de límites muy reducidos de temperatura. Además presenta variaciones muy notables de color, á medida que se va elevando esta. Asi es que á —9° se solidifica reduciéndose á una masa blanca que presenta una testura fibrosa. A cero es un líquido amarillo leonado: entre cero y los 22° toma color pardo cada vez mas intenso, pero conservándose líquido. Y por último, á la temperatura de 22° entra en ebulicion esparciendo un vapor rojo pardo, muy intenso. La densidad de este vapor se ha hallado ser 1,72.

Es un producto sumamente cáustico que pone amarilla y corroe la piel. No se conduce al modo de un ácido. En efecto, en presencia de una base no produce una sal particular, sino mas bien una mezcla de azoato y de azoito

$$2AzO^4+2KO=AzO^5,KO+AzO_3,KO$$

§ 100. El agua, que se puede considerar como una base débil, tambien descompone el ácido hipo-azóotico. Si la cantidad de agua no es muy considerable se descompone este ácido en una mezcla de los ácidos azóotico y azooso

$$2AzO^4+Aq=AzO^5,HO+AzO$$

Resulta entonces un líquido formado de dos capas distintas, la inferior de color azul muy intenso que es ácido azooso impuro; y la superior verde, que no es mas que ácido azoótico, que contiene á la vez en disolucion ácido azooso y ácido hipo-azoótico, cuya mezcla produce el color verde. Si se emplea un esceso de agua, solo se obtiene un líquido incoloro, lo cual depende de que entonces este líquido no retiene en disolucion mas que ácido azoótico puro, mientras que el azoe se desprende: resultado fácil de comprender teniendo en cuenta la descomposicion que produce el agua en el ácido azooso.

§ 101. La composicion del ácido hipo-azoótico puede establecerse fácilmente descomponiendo por medio de torneaduras de cobre enrojecidas un peso dado de esta sustancia. El oxígeno se fija enteramente en el metal, mientras que el azoe queda libre y puede recojerse fácilmente.

Para efectuar esta análisis se introduce un peso determinado de este ácido en una ampolla, y se ajusta una de las puntas á un tubo de vidrio lleno de torneaduras de cobre, y cuya estremidad está adelgazada á la lámpara; la ampolla y el tubo están unidos por medio de goma elástica, segun lo indica la fig. 24.

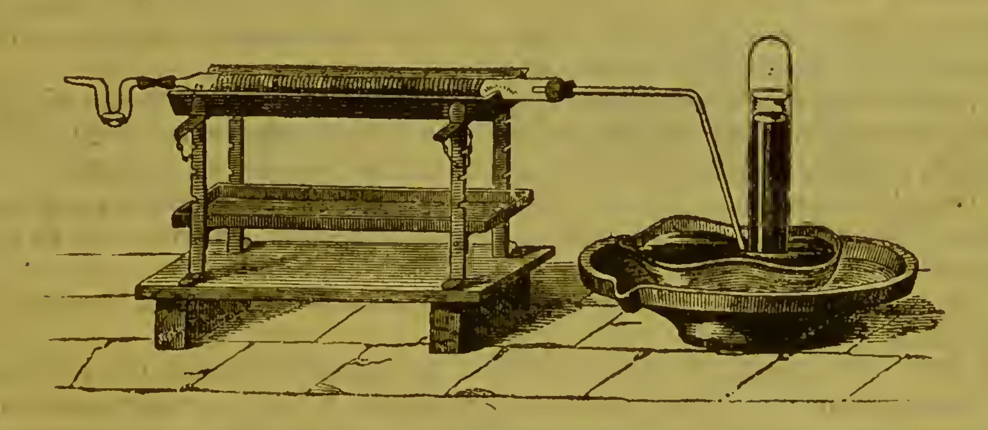


Figura 24.

A la otra estremidad del tubo se adapta por medio de un tapon otro tubo encorvado para recojer los gases en una pequeña cubeta hidrárgiro-neumática. Se empieza por echar fuera el aire del aparato, haciendo pasar por él durante algun rato una corriente de ácido carbónico, y despues se le adapta á la ampolla. Apoyando en falso su estremidad contra las paredes del tubo, cuando el cobre que contiene se ha enrojecido, el ácido se descompone, y el azoe puesto en libertad, puede recojerse en una campana colocada en la cubeta de mercurio, y llena préviamente de este metal.

Para descomponer las últimas porciones de la sustancia y recojer todo el azoe, se hace pasar por el aparato una corriente de ácido carbónico que arrastra á la vez los últimos indicios de ácido (que se descomponen en contacto del cobre candente) y el azoe que queda en descubierto. En seguida se absorve el ácido carbónico por medio de una solucion de potasa cáustica, y se mide exactamente el volúmen del azoe.

Por este medio se halla que 100 partes de ácido hipo-azóotico contienen:

Azoe.	30,43
Oxigeno.	69,57
	100,00

De la densidad de su vapor se deduce que contiene en volúmen:

$\frac{1}{2}$ volúmen de azoe + 1 de oxígeno.

ÁCIDO AZOÓTICO.

§ 102. Esta es la combinacion mas importante del azoe con el oxígeno.

Estos dos gases parecen susceptibles de unirse directamente bajo el influjo de la chispa eléctrica, cuando están húmedos, y mejor aun cuando á la vez están en presencia del agua y de una base poderosa. Cavendisch puso en evidencia este hecho, sumerjiendo en el mercurio un tubo de vidrio que tenia la forma de una V inversa (fig. 25), lleno préviamente de mercurio; á cuya parte superior, hizo llegar cierta cantidad de aire y un poco de potasa en disolucion. Haciendo comunicar el mercurio contenido en uno de los vasos con una máquina eléctrica, y el otro con el suelo por medio de una cadena metálica, se determina el paso de una série de chispas eléctricas al través de la mezcla, cuyo volúmen se vé disminuir poco á poco. En efecto, despues de pasar gran cantidad de chispas se encuentra que la disolucion alcalina contiene cierta cantidad de azoato de potasa.

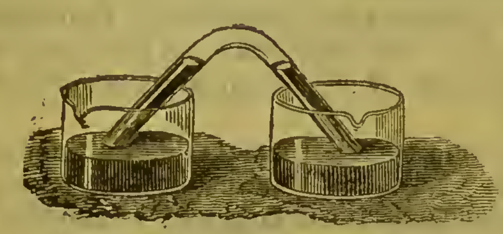


Figura 25.

Siempre que se descomponen materias animales en contacto del aire y del agua, en presencia de carbonatos alcalinos y á la temperatura de 20 á 30°, se produce tambien ácido azoótico que se une con las bases de los carbonatos.

Cuando el terreno en que se verifican estas reacciones se deseca por la accion del sol, los azoatos formados vienen á cristalizar en la superficie en forma de eflorescencias.

De estos azoatos es de donde se estrae el ácido azoótico por el procedimiento que vamos á describir.

§ 103. Se calienta en una retorta de vidrio azoato de potasa con ácido sulfúrico concentrado; el ácido azoótico se desprende y viene á condensarse en un recipiente frio. Muchas son las circunstancias que acompañan á esta preparacion, las cuales examinaremos detalladamente.

El ácido sulfúrico forma con la potasa dos combinaciones: una neutra y otra ácida, representadas por las formulas

$$SO^3,KO;\ y\ 2SO^3,KO,HO.$$

Ahora bien: en la reaccion del ácido sulfúrico sobre el azoato de potasa, siempre se origina la última combinacion, cualquiera que sea la proporcion de las materias de que se haga uso; si pues se habian empleado equivalentes iguales de los cuerpos reactivos, solo la mitad del azoato se habria descompuesto; es, pues, necesario para obtener una descomposicion completa, emplear dos equivalentes de ácido sulfúrico y uno del azoato alcalino. La reaccion se espresa por la ecuacion:

$$2(SO^3,HO)+AzO^5,KO=2SO^3,KO,HO+AzO^5,HO$$

Reemplazando en esta ecuacion los símbolos que representan los equivalentes de los diversos cuerpos simples que figuran en ella por sus valores numéricos, se halla que es menester tomar 98 partes de ácido sulfúrico concentrado al máximum para 101 de azoato de potasa, números que se aproximan bastante á los que usamos en la práctica, puesto que generalmente se emplean estas materias en iguales proporciones.

Si la sal está bien seca y el ácido sulfúrico lo mas concentrado posible, se obtiene ácido azoótico en su máximum de concentracion.

Para obtenerle en los laboratorios, se introducen en una retorta de vidrio pesos iguales de azoato de potasa y de ácido sulfúrico, empezando por echar la sal, y añadiendo encima el ácido por medio de un tubo de embudo. Despues se calienta por grados.

En los primeros momentos de la reaccion se desprenden vapores rutilantes que se ven aparecer de nuevo al fin, lo cual es causa de una pérdida notable de ácido azoótico.

La descomposicion que se produce al principio y que dá origen á los vapores rutilantes es debida á que como la reaccion se verifica poco á poco, hallándose las primeras porciones de ácido azoótico en contacto de una gran cantidad de ácido sulfúrico, este cuerpo, que es muy ávido de agua, la retiene con fuerza y transforma el ácido azoótico en oxígeno y ácido hipo-azoótico. Los vapores rutilantes que aparecen al fin de la operacion provienen de que para descomponer toda la sal es necesario producir una gran elevacion de temperatura á fin de que se descompongan las últimas porciones de ácido azoótico que queden en libertad.

El ácido azoótico que se recoje en el recipiente no es puro, contiene siempre ácido hipo-azoótico que le dá color amarillo, y tambien algo de ácido sulfúrico arrastrado en la destilacion. Se purifica destilándole con una corta cantidad de azoato de plomo, y teniendo cuidado de arrojar las primeras y las últimas porciones que se obtienen.

§ 104. En las artes se reemplazan las retortas de vidrio con cilindros de fundicion; y el ácido viene á condensarse en vasijas grandes de barro de tres bocas y á las cuales se dá el nombre de *bombones*.

El ácido obtenido en tales circunstancias contiene ácido sulfúrico arrastrado por la destilacion, y algo de ácido clorídrico y de cloro procedentes de la accion del ácido sulfúrico sobre el cloruro de sódio que casi siempre tiene el azoato de potasa del comercio. Se purifica fácilmente añadiendo azoato de barita y azoato de plata; con lo que se forman sulfato de barita y cloruro de plata, ambos insolubles, y ácido azoótico que se une al que se trata de purificar. Entonces se destila y resulta un ácido perfectamente puro.

En muchas fábricas emplean con preferencia el azoato de sosa; el cual ofrece la doble ventaja de ser mas barato y de que el equivalente del sódio es menor que el de potásio. Necesariamente resulta de aqui que á igualdad de peso el azoato de sosa produce mayor cantidad de ácido que el de potasa.

§ 105. Bajo esta forma el ácido azoótico es un líquido incoloro, odorífero, muy corrosivo, que mancha la piel de color amarillo. En su mayor concentracion su densidad es igual á 1,510: hierve á 86° y se conjela á-55°.

Si hacemos atravesar el ácido azoótico en vapor por un tubo de porcelana vivamente enrojecido, se descompone completamente en azoe y en oxígeno, y el agua que contiene pasa sin alterarse. Si la temperatura no es tan elevada, se desprende oxígeno y ácido hipo-azoótico.

Cuando dicho ácido está concentrado al *máximum* basta la temperatura de su ebulicion para descomponerle parcialmente. Asi es, que al destilarle, las primeras porciones que se condensan en el recipiente son ácido monohidratado sensiblemente puro. Pero si se sumerje en el líquido de la retorta la bola de un termómetro y se observa con atencion su marcha, se ve que la temperatura sube gradualmente hasta los 123 grados: en llegando á este punto permanece estacionaria, y el líquido que destila presenta una composicion constante conteniendo 40 por 100 de agua. Si por el contrario se pone á destilar un ácido azoótico muy diluido, las primeras porciones que destilan son agua sensiblemente pura, la temperatura subirá hasta los 123 grados y allí se fijará. El nuevo hidrato que se forma en esta circunstancia contiene 4 equivalentes de agua.

El ácido azoótico forma por consiguiente dos hidratos definidos representados por las fórmulas

$$AzO^5, HO \text{ que hierve á } 86^\circ$$
$$AzO^5, 4HO \text{ que hierve á } 123^\circ.$$

La luz solar obra sobre el ácido azoótico concentrado del mismo modo que el calor. En los primeros momentos la descomposicion es muy activa, pero unica-

dose el agua del ácido descompuesto con la del no descompuesto aumenta su estabilidad, de modo que la descomposicion se detiene luego que se llega al hidrato AzO_5, 4HO.

La luz difusa produce el mismo efecto, aunque con mayor lentitud. La pila tambien le descompone.

§ 106. El cloro, el bromo y el azoe no ejercen accion alguna sobre el ácido azoótico, los demás cuerpos no metálicos le atacan. El azufre, libre ó combinado, pasa al estado de ácido sulfúrico cuando se hierve con dicho ácido, cuya propiedad se utiliza en la análisis química para dosificar el azufre.

El fósforo se transforma en ácido fosfórico. El carbono pasa al estado de ácido carbónico; y al mismo tiempo se produce una sustancia astringente que goza de propiedades análogas á las del tanino, y á la que por esta razon se ha dado el nombre de *tanino artificial.*

Cuando el carbono está en polvo muy seco y el ácido concentrado al *máximum*, dá lugar á una verdadera deflagracion. El arsénico, el boro, el silicio y el yodo tambien atacan al ácido azoótico pasando al estado de ácidos arsénico, bórico, silícico y yódico.

§ 107. El ácido azoótico ataca á la mayor parte de los metales. En algunos casos pasan estos al estado de ácidos insolubles, como sucede al estaño y al antimonio: pero en lo general no sucede asi, sino que se produce un óxido que se une al ácido no descompuesto. Siempre se desprenden óxidos de azoe, y algunas veces azoe. El oro y el platino no ejercen accion sobre el ácido azoótico.

Si tomamos diferentes ácidos azoóticos de densidades decrecientes desde 1,510 hasta 1,070, y se colocan en tubos en medio de una mezcla de hielo y de sal, se observa que el cobre se conserva en todos estos ácidos aunque con algunas modificaciones. A la temperatura ordinaria todos ellos atacan este metal con mas ó menos energía: un ácido azoótico de 1,070 no le ataca á la temperatura de 20°; pero si se hace pasar una corriente de bióxido de azoe sobre cobre cubierto de dicho ácido, ó mejor aun, si se echan en él algunas gotas de una disolucion concentrada de azoito de potasa, es atacado el cobre inmediatamente continuando la accion por muchas horas, con tal de que haya suficiente cantidad de ácido y de metal.

La plata no es atacada por los ácidos de una concentracion inferior á AzO^5, 4HO, siempre que no se aumente la temperatura, y no se añada una solucion de azoito: en los ácidos puros y concentrados se cubre de una capa gris ó blanca que detiene la reaccion.

Lo mismo decimos respecto del mercurio, el cual no es atacado por los ácidos puros y débiles, á no ser que intervengan el calor ó el bióxido de azoe.

El bismuto y el estaño conservan su brillo metálico en los ácidos de 1 y 2 equivalentes de agua: un ácido menos concentrado los ataca con suma violencia.

Los ácidos azoóticos diluidos atacan al cinc, aun á la temperatura de la mezcla de hielo y de sal.

Por ultimo, el hierro ofrece una propiedad muy curiosa. Puesto en un ácido de 1,48 de densidad, no es atacado y conserva su brillo metálico; al paso que un ácido mas débil obra sobre él con la mayor energía. Pues bien, si al sacarle del ácido concentrado se le trata por otro mas diluido, no esperimenta accion alguna: entonces se dice que el hierro está *preparado*, y resiste á todos los ácidos azoóticos hidratados, á una temperatura baja: pero si se le toca con cobre ó con plata, es atacado instantánea y violentamente por un ácido débil.

§ 108. El bióxido de azoe y el ácido azoótico se descomponen recíprocamente, dando orígen á ácido hipo-azoótico. Tenemos en efecto

$$AzO^2+2AzO^5=3AzO^4.$$

Como el ácido hipo-azoótico se disuelve en el ácido azoótico al *máximum* de

concentracion, comunicándole un color pardo, si se hace pasar una corriente de bióxido de azoe por un ácido azoótico monohidratado, este líquido toma desde el principio color amarillo pardusco, que cada vez irá adquiriendo mayor intensidad. El ácido hipo-azoótico se descompone en presencia de una corta cantidad de agua, dando orígen á los ácidos azoótico y azooso, de donde resulta que si se sustituye el ácido anterior con otro de mediana concentracion, como que este contiene á la vez ácido azooso que es azul, y ácido hipo-azoótico no descompuesto, que es pardo, presentará color verde. Si la cantidad de agua contenida en el ácido azoótico fuese tal que pudiese descomponerse todo el ácido hipo-azoótico, el color seria azul puro. Por último, descomponiéndose enteramente el ácido azooso en presencia de un esceso de agua, un ácido azoótico muy diluido no ofrecerá coloracion alguna cuándo se haga pasar por él una corriente de bióxido de azoe.

Estos interesantes resultados pueden demostrarse haciendo comunicar un aparato que desprenda bióxido de azoe con una série de frascos de Woolf que contengan ácido azoótico de diversos grados de concentracion. Por este medio se observa que el del primer frasco toma color pardo, el del segundo verde, el del tercero azul, y el último permanece perfectamente incoloro.

El ácido azoótico esperimenta una descomposicion rápida por el ácido sulfuroso aun estando muy diluido. En la leccion inmediata veremos cuán ventajosamente se utiliza esta reaccion en la preparacion en grande del ácido sulfúrico.

El ácido azoótico destruye la mayor parte de las sustancias animales, tiñe la piel de color amarillo: la lana y la seda toman tambien una tinta amarilla cuando se las pone en contacto con dicho ácido, de cuya propiedad se saca partido en tintorería.

Con las sustancias orgánicas se conduce muy diferentemente el ácido azoótico segun su diverso grado de concentracion.

§ 109. Para conocer bien la composicion del ácido azoótico podemos valernos de la esperiencia de Cavendisch, determinando las proporciones en que han desaparecido el azoe y el oxígeno, para formar el ácido azoótico: pero este método solo suministra una aproximacion al poco mas ó menos.

Se determina mas rigurosamente dicha composicion descomponiendo por el calor un peso conocido de azoato de plomo, y haciendo pasar los productos de la descomposicion por torneaduras de cobre enrojecidas: el metal fija el oxígeno, y queda libre el azoe que puede recojerse en el baño de mercurio.

Se empezará por pesar una cantidad p de azoato de plomo bien seco, y se calcinará en una cápsula hasta descomponerle completamente. Restando de dicha cantidad el peso p' del óxido de plomo resíduo, tendremos representado el peso real del ácido azóotico que entra en la sal por la espresion $p-p'$.

Si tomamos un peso igual de este ácido y le descomponemos en las mismas condiciones, representando por p'' el peso del azoe puesto á descubierto, el del oxígeno estará representado por $(p-p')-p''$. Conociendo pues los pesos p'' de azoe y $(p'-p')-p''$ de oxígeno, que entran en un peso $p-p'$ de ácido azoótico anhidro se conocerá la composicion de este ácido.

§ 110. Por mucho tiempo se ha considerado como un hecho absolutamente improbable la existencia del ácido azoótico anhidro; pero en el dia somos deudores de este brillante y moderno descubrimiento á M. H. Sainte-Claire Deville, el cual llegó á hacerle desprendiendo este ácido de una de las sales anhidras que forma con los óxidos metálicos, á saber, del azoato de plata, sustancia cuya completa descomposicion es tan fácil; habiendo empleado para aislar dicho ácido el cloro gaseoso perfectamente seco.

Este metaloide parece que no ejerce accion sobre el azoato de plata á la temperatura ordinaria: pero si se pone esta sal en un balon lleno de cloro y se eleva

la temperatura hasta 95°, se forma inmediatamente un vapor rojo al mismo tiempo que el ácido azoótico anhidro.

Faltaba disponer un aparato mediante el cual se pudiese obtener el ácido azoótico con facilidad. Esta operacion es una de las mas delicadas de la química, porque este cuerpo se destruye á una temperatura poco mayor que la en que se forma, porque en razon de su fuerte tension el cloro arrastra consigo una cantidad considerable, porque su produccion vá siempre acompañada de la de otro ácido líquido, y por último, porque ataca con suma rapidez la goma elástica con que se unen las diversas piezas del aparato. He aqui la disposicion de este. (V. la fig. 26 en las láminas.)

A, es un frasco lleno de ácido sulfúrico que cae en el balon B, de cabida de unos 25 litros, lleno de cloro seco y puro, y cuya desecacion se completa en los tres tubos C.

D, es un tubo en U de grueso calibre, de vidrio, calentado hasta 95° en un baño de agua con un poco de aceite encima para impedir la evaporacion, y lleno de azoato de plata recien fundido.

E, tubo en U destinado á retener el ácido azoótico anhidro, y sumerjido en una mezcla frigorífica de hielo y sal.

F, tubo de Liebig que contiene ácido sulfúrico.

G, cuba hidro-neumática, cuya agua es alcalina para retener el cloro.

El ácido sulfúrico debe ir cayendo del frasco A muy lentamente, (2,5 litros en el espacio de 24 horas): y se continuará el desprendimiento hasta que el tubo esté enteramente obstruido con los cristales de ácido azoótico: entonces se cierra á la lámpara en los puntos *m* y *u*.

El ácido azoótico anhidro se deposita en forma de gruesos cristales muy bien pronunciados, que son prismas rectos de base rombal, fusibles á 30 grados y que hierven á los 47 poco mas ó menos.

Se descomponen instantáneamente por su esposicion al aire absorviendo la humedad de este, y su combinacion con el agua se verifica con un grán desprendimiento de calórico: se conserva sin alteracion en un sitio fresco, si se le tiene en una ampolla cerrada á la lámpara: pero en estas mismas circunstancias si se le pone en una pieza donde haga calor, se liquidan los cristales y se rompe el tubo con una esplosion violenta, á consecuencia de la descomposicion del ácido en una mezcla de oxígeno y de vapor hipo-azoótico.

LECCION OCTAVA.

AMONIACO.

Amoniaco.—Circunstancias en que se produce esta combinacion.—Método de preparacion usado en los laboratorios y en las artes.—Accion del calor y de la electricidad sobre el amoniaco.—Accion de los cuerpos simples y compuestos.—Su composicion.—Su modo de ser con los hidrácidos y con los oxácidos.—Accion de los ácidos anhidros é hidratados.—Sales amoniacales.—Amidos.—Teoría del amonio.

AMONIACO.

§ 111. El amoniaco fué conocido por los alquimistas, quienes le dieron el nombre que aun hoy conserva. Tambien se le llama *álcali volátil.* El descubrimiento de su verdadera naturaleza, desconocida antiguamente, se debe á M. Berthollet, y su hijo fue el que determinó la exacta proporcion de los elementos que entran en su constitucion.

El amoniaco jamás sa produce por la union directa del azoe con el hidrógeno: antes por el contrario, se origina fácilmente siempre que se encuentran uno con otro estos gases en estado naciente. Cuando un metal se oxida en contacto del aire, á espensas á la vez del oxígeno y del vapor de agua que contiene, se forma amoniaco: tal es el fenómeno que presenta una lámina de hierro abandonada en contacto del aire húmedo: tambien cuando se trata el óxido ó herrumbre del hierro por la potasa, se nota desprendimiento de amoniaco. Igualmente se puede comprobar la formacion de amoniaco en la oxidacion de algunos metales, por ejemplo, el cinc y el estaño, por el ácido azoótico de mediana concentracion. La produccion de este cuerpo se esplica con facilidad en esta circunstancia: en efecto, oxidándose el metal á espensas del oxígeno del ácido azoótico y del de la agua á la vez, el hidrógeno y el azoe de que se compone se encuentran juntos en el momento en que salen de su respectiva combinacion, y no tardan en unirse para formar amoniaco que se combina con el esceso de ácido azoótico.

Cuando se destilan materias animales se produce tambien amoniaco, el cual satura el ácido carbónico que se forma simultáneamente: puede recojerse este carbonato haciendo pasar por agua los gases que se desprenden durante la descomposicion de la sustancia orgánica.

Hay igualmente formacion de carbonato de amoniaco, cuando las sustancias animales sometidas á la accion simultánea del aire y del agua, esperimentan la descomposicion particular designada con el nombre de *fermentacion pútrida,* por razon del olor fétido que exhalan al verificarlo. Echando ácido clorídrico sobre el carbonato de amoniaco, se desprende el ácido carbónico y se obtiene cloridrato de amoniaco. Este último producto es el que nos ofrece en abundancia el comer-

cio, y del que nos valemos para preparar el amoniaco. En efecto, basta calentar partes iguales de dicha sal y de cal viva, para que se desprenda amoniaco en forma gaseosa. En los laboratorios se practica esta operacion en un baloncito de vidrio, ó en una retorta de grés si se desea obtener en mayor cantidad: el gas que se desprende puede recojerse sobre mercurio adaptando al cuello de la retorta un tubo encorvado. La reaccion se esplica por la siguiente ecuacion:

$$ClH,AzH^3+2CaO=HO+(CaCl,CaO)+AzH^3.$$

El esceso de cal empleado aqui, está destinado á formar un cloruro básico que no retiene amoniaco, mientras que el cloruro de cálcio puede absorver cantidades considerables de él. Para desecar el gas se le hace pasar por un tubo que contenga fragmentos de potasa ó cal viva quebrantada.

§ 112. El amoniaco puro es un gas incoloro dotado de un sabor muy acre. Su olor fuerte y picante escita el lagrimeo. Su densidad comparada con la del aire es 0,591: por consiguiente, un litro de este gas pesa gr. 0;768. El equivalente del amoniaco con relacion al hidrógeno, está representado por el número 17.

El frio ó la presion le liquidan. Se puede obtener fácilmente gas amoniaco en estado líquido, haciéndole absorver por cloruro de plata seco, el cual puede tomar hasta 320 veces su volúmen de él á la temperatura ordinaria, abandonándole completamente si se espone á mas de 40°. Introduciendo cloruro amoniacal en un tubo en forma de V cerrado herméticamente á la lámpara, y calentando el brazo que contiene la combinacion al mismo tiempo que se enfria el otro, no tarda en condensarse en este último un líquido trasparente y dotado de gran movilidad, el cual no es mas que amoniaco liquidado. La liquidacion del gas en esta circunstancia se esplica fácilmente: en efecto, calentando la combinacion amoniacal se desprende el gas enteramente, y no hallando salida, ejerce sobre sus mismas moléculas una presion bastante considerable para cambiar de estado.

§ 113. A la temperatura del rojo oscuro no esperimenta alteracion alguna: si se eleva algun tanto aquella, se descompone parcialmente; y al rojo vivo la descomposicion es completa.

Tambien se puede operar su descomposicion por una série muy continuada de chispas eléctricas: y esta esperiencia nos dá el medio de establecer con facilidad la composicion del gas amoniaco. Supongamos en prueba de ello, que se sometan por un espacio de tiempo suficiente, á la accion de una série de chispas eléctricas 100 volúmenes de este gas. La esperiencia está terminada cuando deja de aumentar el volúmen, y entonces se observa que se ha duplicado este. Se tiene, pues, una mezcla de hidrógeno y azoe que se puede analizar fácilmente por medio del eudiómetro, haciéndola detonar con un esceso de oxígeno.

Tómense por ejemplo. . . . . 200 vol. de mezcla
procedentes de 100 volúmenes de amoniaco,
y añádanse. . . . . 100 vol. de oxígeno.

Total. . . . 300 volúmenes.
Despues del paso de la chispa quedan. . 75 vol.

Por consiguiente han desaparecido.. . 225 vol. de gas
que han formado agua.

De aqui resulta que. . . . . $\frac{225}{3}$
representan el volúmen del oxígeno absorvido,

y por consiguiente. . . . . $2\times\frac{225}{3}=150$

serán el del hidrógeno contenido en los 200 volúmenes de mezcla que se analiza.

Habia pues en esta mezcla 200—150=50 volúmenes de azoe, de donde se sigue que 100 volúmenes de amoniaco contienen

100 vol. de amon.=150 vol. H+50 vol. Az

ó bien 1 vol. de amon.= $1\frac{1}{2}$ vol. H.+ $\frac{1}{2}$ vol. Az

Representando la densidad del amoniaco por. . . . 0,5910
la del hidrógeno por. 0,0692
y la del azoe por. 0,0972
deduciremos la composicion del amoniaco en peso, mediante las proporciones siguientes:

$$0,591 : \frac{0,972}{2}\ (\text{ó } 0,486) : : 100 : x \quad x = 82,36$$

$$0,591 : 0,0692 \times \frac{3}{2}\ (\text{ó } 0,1038) : : 100 : y \quad y = 17,64$$

100,00

§ 114. El amoniaco apaga los cuerpos en combustion. El oxígeno no ejerce accion sobre este gas en frio, pero á una temperatura elevada hay descomposicion produciéndose agua y azoe: además se forma una corta cantidad de azoato de amoniaco. Si por un orificio estrecho se hace entrar una corriente de amoniaco en una atmósfera de oxígeno, se inflama aproximándole un cuerpo en ignicion y el gas continúa ardiendo con llama amarilla: el amoniaco no es bastante combustible para arder en el aire.

El cloro gaseoso descompone súbitamente el gas amoniaco con desprendimiento de luz: se forma ácido clorídrico, que se une al amoniaco no descompuesto para formar sal amoniaco, y se desprende azoe. La reaccion puede esplicarse por esta ecuacion:

$$4AzH^3+3Cl = 3(ClH,AzH^3)+Az.$$

Por donde se vé que seis volúmenes de cloro al actuar sobre 16 de gas amoniaco, ponen en libertad 2 de azoe.

El cloro se conduce de la misma manera con una disolucion acuosa de amoniaco, solo que no es igualmente enérgica su accion. Nosotros hemos utilizado esta reaccion, § 72, para procurarnos azoe. El bromo y el yodo ejercen una accion análoga. Cuando se opera con ciertas precauciones poniendo en accion el cloro y el yodo sobre el amoniaco, dan orígen á compuestos detonantes de los que volveremos á tratar al ocuparnos del cloro y del yodo mas adelante.

El azufre á una temperatura elevada descompone el amoniaco dando lugar á la formacion de productos complicados, entre los que debe hacerse mencion del sulfidrato de amoniaco. Esta accion se ha estudiado mal.

§ 115. El carbon no ejerce accion sobre el amoniaco en frio, limitándose únicamente á absorverle. No sucede lo mismo cuando se opera al calor rojo: entonces el amoniaco se descompone, desprendiéndose hidrógeno puro: y si se hacen pasar los productos de la reaccion por un tubo en U enfriado por una mezcla de hielo y de sal, se condensa en él algo de cianidrato de amoniaco.

Esta reaccion se esplica bien del modo siguiente. El amoniaco, AzH^3, puede considerarse como un sistema molecular en equilibrio, en el que se pueden reemplazar una ó muchas moléculas de hidrógeno por otras tantas de un cuerpo simple ó compuesto, sin perturbar el equilibrio primitivo. Ahora bien, hay un radical formado de carbono y de azoe, el cianógeno, cuya composicion se esplica por la fórmula AzC^2, el cual uniéndose con el hidrógeno es susceptible de producir el compuesto AzC^2,H que se designa con el nombre de *ácido cianídrico*. Bastará pues reemplazar en el amoniaco 2 moléculas de hidrógeno con otras 2 de

carbono para que se origine dicho ácido cianídrico, que en razon de sus propiedades ácidas deberá unirse necesariamente con el amoniaco.

La ecuacion siguiente espresa claramente esta reaccion:

$$2AzH^3+2C=(AzC^2H, AzH^3)+2H.$$

La accion del azoe y del hidrógeno sobre el amoniaco es nula. La del selenio, del boro, del silicio, del fósforo y del arsénico no se ha estudiado aun.

§ 116. Los metales obran sobre este gas de diversas maneras.

Calentando á la lámpara, en una campana encorvada, potasio ó sodio con gas amoniaco seco, pierden estos metales su brillo adquiriendo color pardo verdoso y poniendo el hidrógeno en libertad. La análisis de estos compuestos demuestra que no se diferencian del amoniaco sino en que una molécula de hidrógeno está reemplazada por otra del metal alcalino. La reaccion se esplica por las ecuaciones siguientes:

$$AzH^3 + K=AzH^2K+H.$$
$$AzH^3+Na=AzH^2Na+H.$$

Por consiguiente, obrando el potasio y el sodio sobre un equivalente de amoniaco dan 2 volúmenes de hidrógeno: es decir, la misma cantidad exactamente que si obrase sobre una molécula de agua.

Si se eleva mas la temperatura se destruyen los compuestos anteriores, se desprende amoniaco y se obtienen por resíduo azoturos: se tiene pues

$$3AzH^2K = 2AzH^3 + AzK^3$$
$$3AzH^2Na = 2AzH^3+ AzNa^3$$

Segun se ve, estos azoturos corresponden exactamente al amoniaco, estando reemplazados los tres equivalentes de hidrógeno por tres de metal.

Elevando aun mas la temperatura se destruyen á su vez estos azoturos, separándose entonces sus elementos, como sucede al mismo gas amoniaco en tal circunstancia.

El potasio y el sodio no son los únicos metales capaces de operar la descomposicion del amoniaco: el hierro, el cobre y aun el platino tambien la descomponen á una temperatura poco superior al rojo incipiente, sin esperimentar variacion sensible en su peso, lo que parece indicar que solo obran con su presencia: pero sus propiedades físicas han esperimentado modificaciones muy considerables; asi es que de dúctiles que eran se han vuelto sumamente quebradizos. Este fenómeno podria esplicarse fácilmente admitiendo que á cierta época se forman combinaciones de estos metales con los elementos del amoniaco, las cuales se descomponen despues: hipótesis que esplicaria perfectamente las propiedades quebradizas de estos metales, por efecto de la solucion de continuidad que se estableceria entre sus moléculas.

El contacto del amoniaco con los óxidos metálicos de las últimas secciones, tales como los de mercurio, oro y plata, determina una descomposicion bajo cuya influencia se forman compuestos que detonan violentamente, ya por el choque, ya elevando hasta cierto punto la temperatura. La composicion de estos productos no está bien conocida.

§ 117. El gas amoniaco se disuelve en grandes cantidades en el agua: verificándose instantáneamente la solucion cuando es puro. Fácil es demostrarlo poniendo en un barreño de agua una campana que contenga amoniaco bien puro recojido sobre el mercurio y descansando en una salvilla llena de este metal. Entonces se verá que mientras el agua no toque al gas de la campana no tiene lugar ningun fenómeno; pero al punto que se establece el contacto entre ambos, levantando un poco la campana, se precipita en esta el agua con tal rapidez y violencia que al golpe que dá suele romperla muchas veces: de manera que es necesario para hacer este esperimento envolver la campana con un lienzo fuerte ó muchos papeles para evitar el riesgo de herirse con los vidrios. Si el gas con-

tuviese una burbuja de aire, podria ser menor el peligro porque disminuiria en parte la violencia del choque en virtud del resorte de su elasticidad.

El hielo introducido en una campana de gas amoniaco se derrite inmediatamente y le absorve todo. El agua disuelve de 450 á 500 veces su volúmen de gas amoniaco; y sin embargo, la afinidad recíproca de estos dos cuerpos es muy débil, porque mediante la ebulicion se desprende completamente todo el gas. Espuesta al aire la solucion del amoniaco tambien se marcha este en totalidad, es decir que obedece á las leyes de la difusion de los gases. De aquí se sigue que colocada dicha solucion debajo del recipiente de la máquina neumática pierde con rapidez todo el amoniaco que contiene, pero con tal de que sea absorvido á medida que se desprende, porque sin esta precaucion ejercería en la superficie del líquido una presion que impediria continuase el desprendimiento.

Esta disolucion se prepara tanto en los laboratorios como en las artes, poniendo en comunicacion el matraz de donde se desprende el gas con una série de frascos de tres bocas (aparato de Voolf), teniendo cuidado de que los tubos conductores penetren hasta el fondo de los frascos, en razon de que siendo la disolucion del gas mas lijera que el agua, esta no se saturária.

§ 118. Si ponemos el gas amoniaco en presencia de los diversos hidrácidos, nos será fácil comprobar que los compuestos que resultan contienen á la vez los elementos del ácido y los de la base: de modo que el amoniaco difiere notablemente de las bases oxigenadas, que en igualdad de circunstancias dan orígen á la formacion de agua y de un compuesto binario. En efecto, la sal amoniaco se representa por

$$AzH^3,HCl$$

mientras que

$$NaCl$$

es el símbolo con que designamos la sal correspondiente formada por la reaccion del óxido de sódio sobre el ácido clorídrico, y que no es mas que la sal comun.

Sin embargo, no es posible negar á estos dos cuerpos la analogía mas completa: neutros uno y otro á la accion de los papeles reactivos, pueden emplearse para los mismos usos dando orígen á compuestos correspondientes: los productos de descomposicion que resultan cuando se los trata por los ácidos hidratados son idénticos: y la analogía de las sustancias que producen por su union con los cloruros de los metales de las últimas secciones, singularmente los cloruros de mercurio, de oro y de platino, por ejemplo, es tan grande como puede serlo: los dos cristalizan en cubos ó en octaedros regulares, y sus propiedades físicas son tan semejantes como lo eran sus caractéres químicos: solo su composicion es diferente, y aun diré mas, no presenta la menor analogía.

El amoniaco se combina tambien con los ácidos oxigenados dando orijen á sales enteramente comparables á las que forman la potasa y la sosa: sus propiedades químicas y sus caractéres físicos siguen siendo los mismos aqui y hasta en las sales dobles que forman estos cuerpos con otros compuestos: asi es que existen alumbres de amoniaco, como de potasa y de sosa; y el estudio de estos cuerpos ofrece el ejemplo mas notable de isomorfismo que se puede presentar.

Y en medio de todo es preciso admitir para el sulfato de amoniaco la fórmula

$$AzH^3,HO,SO^3$$

al paso que las de los sulfatos de potasa y de sosa en iguales circunstancias son

$$KO,SO^3$$

$$NaO,SO^3:$$

el uno contiene agua en su composicion y por el contrario los otros dos son anhidros. Y bien: ¿no será posible la existencia de sales amoniacales anhidras y comparables á las de potasa y de sosa correspondientes?

En efecto, el gas amoniaco seco es susceptible de formar con los oxácidos

anhidros una série de combinaciones que no contienen agua. Pero estas solo tienen la composicion aparente de las sales de la química y presentan caractéres enteramente especiales: baste decir para dar una idea de ellas, que el sulfato anhidro de amoniaco no precipita las sales de barita. No es pues posible absolutamente compararlas con las sales de composicion semejante formadas por las bases oxigenadas.

Asi que, y es cosa singular, tenemos dos séries de bases del todo semejantes: la sosa y la potasa por una parte, y el amoniaco y sus análogas por otra.

Unas y otras son fuertemente cáusticas: unas y otras se combinan con energía con los ácidos fuertes, enverdecen el jarabe de violetas, enrojecen el color amarillo de la cúrcuma, restituyen el color azul al tornasol enrojecido y dan oríjen á compuestos que presentan el mas perfecto paralelismo: y sin embargo de todo, hemos tenido que admitir que eran dos clases de cuerpos de composicion enteramente distinta.

Si asi es, viene á tierra en parte el edificio que hemos construido en las lecciones precedentes: ya los cuerpos de propiedades análogas no presentan composicion análoga: las sustancias de fórmulas semejantes ofrecen caractéres enteramente diversos, y las leyes del isomorfismo de ninguna manera son la espresion de la verdad. Ampere, estudiando detenidamente la cuestion, fué el que desembrolló este caos, demostrando que por medio de una suposicion tan injeniosa como verosímil todos estos hechos sin órden se agrupan, por el contrario, bajo un vínculo comun; y dedujo de esto una teoría á la que debe la química uno de los pasos mas importantes que ha dado.

§ 119. Supongamos por un instante que un cuerpo, el amonio, existe y presenta una composicion representada por la fórmula

$$AzH^4$$

que ademas este cuerpo, aunque compuesto, goza de todas las propiedades de un metal: ¿no podremos representar entonces la composicion de la sal amoniaco AzH^3HCl por la fórmula

$$AzH^4,Cl?$$

Será el cloruro de amonio, como la sal marina NaCl es el cloruro de sódio.

No habrá, pues, que estrañar la analogía de propiedades de estos dos cuerpos puesto que son análogas su fórmula y su composicion.

¿Cuál deberá ser en esta teoria el símbolo del sulfato amónico? Será

$$AzH^4,O,SO^3$$

que es lo mismo que el del sulfato de potasa

$$KO,SO^3$$

en cuya fórmula el amonio AzH^4, metal compuesto, ha reemplazado al potasio K, metal simple.

¿Y qué vendrá á ser este sulfato anhidro de amoniaco

$$AzH^3,SO^3?$$

No puede ser una sal de amoniaco, porque la base AzH^4O no entra en su composicion: no nos admiremos pues de ver en él modos de conducirse diferentes de los de los compuestos salinos: para nosotros será el tipo de una clase de cuerpos nuevos que estudiaremos con el nombre de *amidos* cuando tratemos de las materias orgánicas.

Pero acaso se dirá: ¿es posible partir de una suposicion en que se admite un cuerpo que hasta ahora no ha sido posible aislar, y aun mas, admitir un compuesto que hace veces de cuerpo simple? A estas objeciones se puede responder fácilmente: antes de los últimos años no se conocia el ácido azoótico anhidro, y sin embargo se suponia su existencia, y se decia, hablando de sus hidratos, ácido azoótico monohidratado, quadrihidratado, etc.

§ 120. Mas adelante veremos que existe un cuerpo compuesto, el cianógeno, que en todo se conduce como el cloro, el bromo y el yodo: por consiguiente

nada tendrá de estraordinario el pensar que existe otra sustancia igualmente compuesta que hace veces de un metal como el cianógeno hace las de un metaloide, y que no se ha podido todavía obtener aislada. Cuando al fin de estas lecciones tratemos de las materias orgánicas, señalaremos una porcion de cuerpos compuestos, verdaderos cuerpos simples en sus modos de accion y en el conjunto de sus propiedades: se ha supuesto desde luego su existencia, y diariamente se descubre alguno de ellos, lo cual al mismo tiempo que disminuye el círculo de las hipótesis, demuestra la necesidad de hacerlas para llegar á la verdad y formar idea exacta de la naturaleza de los cuerpos.

§ 121. En cuanto al amonio, si no se ha realizado aun su preparacion en estado de pureza, hay hechos que desvanecen las dudas que puede haber sobre este punto y dan márgen á esperar que mas ó menos tarde será posible obtenerle aislado.

Si de un pedazo de sal amoniaco se hace una pequeña capsulita y se ponen en ella algunos glóbulos de mercurio, y despues de humedecerla con agua se pone sobre una lámina de platino en comunicacion con el polo positivo de una pila, se nota que en el momento en que se sumerje el electrodo negativo de la pila en el mercurio se hincha este metal y toma el aspecto de una materia butirácea como la mayor parte de las amalgamas metálicas.

Este compuesto se obtiene mas fácilmente calentando algunos centímetros cúbicos de mercurio con uno ó dos glóbulos de potasio y agitando esta amalgama de potasio con una disolucion de sal amoniaco: al momento se vé hincharse la sustancia adquiriendo un volúmen 7 ú 8 veces mayor que el de la mezcla: la análisis de este compuesto tan instable ha hecho ver que consta de azoe, de hidrógeno y de mercurio, y que para cada equivalente de azoe entran cuatro de hidrógeno, combinado todo con una fuerte proporcion de mercurio.

Todo, pues, tiende á probar que existe un cuerpo, el amonio, verdadero metal compuesto que como los metales simples produce bases enérgicas y dá como ellos orígen á una numerosa série de compuestos interesantes.

Esta hipótesis llegará á adquirir todos los caractéres de realidad cuando nos ocupemos en el estudio curiosísimo de los amoniacos compuestos.

LECCION NOVENA.

FÓSFORO.

Historia del descubrimiento del fósforo.—Propiedades físicas y químicas de este cuerpo.—Estados polimorfos del fósforo.—Procedimientos empleados para su estraccion y purificacion.—Aplicaciones.

FÓSFORO.

§ 122. Al lado del azoe tiene su lugar el fósforo que aunque presentando con este cuerpo incontestables puntos de semejanza, como lo demostraremos en las lecciones sucesivas, difiere no obstante de él esencialmente por las afinidades enérgicas de que está dotado.

El fósforo fué descubierto en 1677 por un alquimista de Hamburgo llamado Brandt, el cual llegó á estraerle de la orina despues de muchos años de un trabajo sostenido y repugnante, emprendido no para sacar fósforo ni ningun otro cuerpo especial, sino con la esperanza de hallar el agente filosófico y misterioso que debia poseer la propiedad de operar la transmutacion de los metales, esto es, de transformarlos en oro, que los alquimistas consideraban como su rey.

El descubrimiento del fósforo se debe á esta persuasion íntima; porque para dar una idea de la perseverancia de Brandt, baste decir que hoy dia que se conoce la composicion de la orina, en la que se sabe que existe el fósforo en estado de fosfato amoniaco-magnesiano, no siempre tendríamos la seguridad de obtener de esta secrecion una proporcion notable del fósforo que contiene, á pesar de la gran perfeccion de los procedimientos de que disponemos,

Esta inmensa dificultad nos permite esplicar cómo no fué posible estraer abundantemente esta sustancia despues de su descubrimiento y cómo permaneció desconocido por tantos años su método de estraccion. Brandt, dueño del procedimiento, le ofreció en venta á Kunckel, alquimista aleman: y este se asoció á un tal Kraft, quien inmediatamente se trasladó á Hamburgo y maravillado de las propiedades de esta sustancia, compró por sí solo el secreto de su preparacion.

Kunckel no por eso se consideró en derrota, y no tardó tambien en preparar fósforo, dándole su propio nombre.

Boyle, bien conocido por sus investigaciones físicas y químicas, trabajando por su parte, llegó tambien á prepararle; pero todos estos proce-

dimientos permanecieron en secreto, hasta que en 1737 el gobierno francés compró uno (1), que esperimentado por Hellot, Geoffroy, Duhamel y Dufay dió el resultado mas satisfactorio, si bien solo proporcionaba cantidades sumamente pequeñas de él; hasta que Scheele y Gahn hicieron ver que el esqueleto de los animales contenia una gran proporcion de fosfato de cal, del que en el dia se estrae todo el fósforo que se consume en los laboratorios y en las artes.

§ 123. En estado de pureza este cuerpo es sólido, insípido, de olor aliaceo. Se raya fácilmente con la uña. Su color varia: unas veces es casi nulo, otras ambarino, otras negro y por último tambien le hay rojo violado hermoso. Es pues un cuerpo polimorfo.

El fósforo es insoluble en el agua, poco soluble en alcool, algo mas en el éter y en los aceites fijos y volátiles; pero su mejor disolvente es el sulfuro de carbono, de cuya disolucion se precipita por evaporacion en forma de dodecaedros romboidales.

La densidad del fósforo incoloro y trasparente varia entre 1,82 y 1,84, segun las últimas esperiencias de M. Schroetter. Se funde, segun M. Desains á los 44°,2; y hierve á los 290°. La densidad de su vapor es igual á 4,32; por consiguiente un litro de este vapor pesa gr. 5,586. Su equivalente referido al hidrógeno está representado por el número 32.

El fósforo mas puro, incoloro y trasparente conservado en agua privada de aire se vuelve opaco á la luz difusa. La superficie es la que únicamente se cubre de una materia como farinacea, conservando toda su trasparencia las partes centrales. Este polvo blanco es fósforo puro que se divide espontáneamente en una multitud de particulitas que presentan un aspecto cristalino; cuya modificacion parece debida á un cambio de colocacion de las moléculas análogo al que se observa en el azufre.

Cuando se calienta el fósforo á una temperatura superior á su punto de fusion y despues se le enfria repentinamente se vuelve negro al momento: es tambien fósforo puro que si se funde de nuevo y se le deja enfriar lentamente recobra su color y trasparencia primitivos.

§ 124. El fósforo espuesto á la luz solar toma color rojo, coloracion que por mucho tiempo se ha creido ser debida á la formacion de un óxido de fósforo. Berzelius fué el primero á quien se le ocurrió que podria ser una modificacion alotrópica de este cuerpo y no el resultado de una combinacion. Y lo que tiende á probarlo asi de un modo incontestable es, que dicha modificacion se produce en el vacío barométrico como tambien en los gases desprovistos de oxígeno. Por último M. Schoetter ha demostrado con toda evidencia que el cuerpo rojo no es mas que fósforo amorfo, el cual es al fósforo cristalizado lo que el carbon amorfo es al grafito ó al diamante.

Llegó á conseguir este fósforo rojo operando del modo siguiente: llenó de fósforo comun cinco ó seis bolas de un tubo de vidrio encorvado sobre el mercurio: despues hizo pasar por el aparato una corriente de ácido carbónico desecado, y calentó las bolas á una temperatura entre 235°; y 250°. Podria tambien efectuarse la transformacion á los 215° pero seria mucho mas lenta. Es necesario tener cuidado de que no esceda el calor de 250°, porque entonces el fósforo amorfo volvería al estado de fósforo comun.

---

(1) El autor participa en este punto de la misma falta de noticias históricas que todos los franceses que han escrito sobre el particular, y que la misma Academia francesa. Nuestro compatriota don Félix Palacios publicó la fórmula del fósforo en su *Palestra farmacéutica* impresa en Madrid en 1706, esto es, mas de 30 años antes de que la Academia francesa informase á su gobierno sobre la compra del secreto. Esto prueba el desden con que en Francia se han mirado siempre nuestros libros.

(*N. del traductor.*)

M. Schroetter ha demostrado que despues del enfriamiento no hay la menor absorcion de gas: este cuerpo rojo no es pues otra cosa mas que una modificacion del fósforo comun. Aun prolongando por muchos dias esta operacion no dá fósforo completamente puro: para privarle de la parte de él que no ha esperimentado la transformacion, es menester valerse del sulfuro de carbono que tiene la propiedad de disolver este último, sin que su accion disolvente se estienda al fósforo amorfo. El fósforo rojo se separa por filtracion, cuidando de mantener constantemente lleno de la disolucion el filtro, porque mientras haya fósforo disuelto hay peligro de que depositándose en la superficie del papel se inflame, en virtud de su gran estado de division, por su esposicion al aire á consecuencia de la evaporacion del líquido. Para purificar completamente el fósforo amorfo, se le hierve con una disolucion de potasa de la densidad de 1,3: se lava en seguida con agua pura, despues con otra acidulada con ácido azoótico, y por último, con agua pura otra vez.

Las afinidades de este fósforo rojo son mucho mas débiles que las del fósforo comun, combinándose con mucha menos energía que este. Asi es que se puede conservar al aire sin que esperimente la menor alteracion: tampoco puede el oxígeno combinarse con él sino á la temperatura de 260°, á la cual recobra su primitivo estado. A la temperatura ordinaria no luce en la oscuridad: pero si se le calienta hasta un grado próximo á su combustion, empieza á esparcir un débil resplandor, cuya propiedad pierde al enfriarse. Bajo el punto de vista de sus aplicaciones puede ser muy útil, porque su poca combustibilidad, y escasa propiedad higrométrica, probablemente permitirán sacar de él un partido ventajoso en la fabricacion de las cerillas fosfóricas, disminuyendo los riesgos que diariamente presenta el uso del fósforo comun.

§ 125. La afinidad del fósforo con el oxígeno es muy grande. Calentado á 60° poco mas ó menos se inflama en este gas desarrollando mucho calor y viva luz, lo que depende de que el calor producido se emplea en poner candente el producto de la combustion que es un cuerpo sólido, el ácido fosfórico. Esta grande inflamabilidad del fósforo hace que sea tan espuesto su manejo, por cuya razon hay necesidad de conservarle y manejarle dentro del agua.

Si se coloca el fósforo en una campana encorvada sobre el mercurio y se hace llegar á él, estando fundido, gas oxígeno burbuja á burbuja, cada una de ellas produce un relámpago, y en esta circunstancia se forma una gran cantidad de una materia roja que está considerada como un óxido de fósforo, que tapiza las paredes de la vasija y poco á poco vá disminuyendo el brillo de su luz por razon de su color y de su opacidad. Si se funde fósforo debajo del agua y en este estado se hacen llegar á él burbujas de gas oxígeno como en la esperiencia precedente, tambien se observa un desprendimiento intensísimo de luz, aunque se opera dentro del agua: en esta circunstancia se forma igualmente la materia roja de que hemos hablado antes.

El fósforo espuesto al aire se quema lentamente, esparce humo blanco, y aparece luminoso en la oscuridad. A esta propiedad debe su nombre que significa *llevo luz*. Si se prolonga suficientemente su esposicion al aire húmedo, acaba por desaparecer transformándose en un líquido sumamente ácido, el cual es el ácido fosforoso que se ha disuelto en el vapor acuoso de la atmósfera condensándole. Se vé, pues, que segun que el fósforo esperimenta una combustion lenta ó viva, asi dá orígen á productos esencialmente distintos.

Parece que si en vez de abandonar un cilindro de fósforo á la accion del aire húmedo se introdujese en una campana llena de oxígeno puro, deberia efectuarse la combustion con mas energía; sin embargo, en esta circunstancia no se observan humos blancos. Operando en frio y á la presion ordinaria, no se percibe luz alguna en la oscuridad: no se produce por consiguiente ninguna combinacion. Si se disminuye la presion en el vaso que contiene el oxígeno hacién-

dole comunicar con una máquina neumática, se observa que á medida que se enrarece el gas, el fósforo dá un resplandor cada vez mas vivo: un resultado semejante se obtiene añadiendo al oxígeno una cantidad de azoe igual á la que contiene el aire atmosférico. Lo mismo sucede empleando en lugar del azoe cualquier otro gas inerte. La diferente accion que se observa entre el oxígeno y el aire sobre el fósforo á una temperatura baja, se esplica entonces fácilmente no sirviendo en este caso el azoe mas que para diluir el oxígeno.

Si se trazan líneas con fósforo en una pared se las ve lucir hasta que desaparece enteramente el fósforo, lo que depende de la combustion lenta de este cuerpo, segun acabamos de ver.

§ 126. Antiguamente se estraia el fósforo de la orina, como hemos dicho al principio: pero se abandonó enteramente este procedimiento largo, difícil, dispendioso y que dá muy poco producto, desde que Gahn demostró la existencia de una gran cantidad de fósforo en los huesos de los animales, en estado de fosfato de cal. Y en efecto, hace mas de medio siglo que se estrae el fósforo de los huesos por medio de las siguientes operaciones.

Los huesos de todos los animales se componen de dos sustancias distintas; una de orígen orgánico, susceptible de convertirse en gelatina bajo la influencia del calor y del agua, á la que se ha dádo el nombre de *oseina*; y la otra de naturaleza mineral, formada en su mayor parte de fosfato de cal básico acompañado de cierta cantidad de carbonato de cal. Cuando se queman estos huesos en contacto del aire, se destruye la materia orgánica trausformándose en productos gaseosos, y se obtiene por último una ceniza blanca que solo encierra fosfato y carbonato de cal. De esta ceniza de los huesos es de donde se estrae el fósforo sometiéndola á las manipulaciones que vamos á describir.

Libres ya los huesos de las materias orgánicas que contenian, se muelen y se deslíe el polvo en agua hasta hacer una papilla muy líquida; se añaden entonces para tres partes de polvo de huesos 2 de ácido sulfúrico que se va echando con precaucion sin dejar de agitar la masa para que se mezcle bien, y si se espesase demasiado la materia se añade mas agua, despues se vierte sobre un colador de lienzo esprimiendo bien el resíduo para no perder nada de líquido.

Examinemos ahora lo que pasa en esta operacion. De los tres equivalentes de ácido sulfúrico que han intervenido en la reaccion, dos han actuado sobre el fosfato de cal y el otro sobre el carbonato. La ecuacion siguiente nos hará comprender desde luego el resultado de estos cambios.

$$CaO,CO^2+3(CaO)PhO^5+3SO^3HO=3(CaO,SO^3)+CO^2+(2HO,CaO)PhO^5$$

El sulfato de cal queda en el lienzo, mientras el líquido que pasa retiene en disolucion fosfato ácido de cal. Se evapora en un perol y cuando la materia tiene la consistencia de un jarabe, se le incorpora cierta cantidad de polvo de carbon: se deseca completamente y se calcina todo en una retorta de grés, á la que se adapta una alargadera y un recipiente tubulado uniendo con yeso las diversas piezas del aparato.

Se calienta por grados la retorta hasta llegar al rojo vivo, cuya temperatura se sostiene por lo menos dos horas, mientras sigan desprendiéndose por el tubo gases inflamables, los cuales son óxido de carbono y vapor de fósforo arrastrado por la corriente gaseosa: es necesario tener cuidado de que el tubo de la alargadera apenas penetre en el agua del frasco, sin lo cual al momento de apagarse el fuego subiría el líquido á la retorta y la rompería indefectiblemente. La reaccion que tiene lugar en esta segunda parte de la operacion se puede representar por la ecuacion siguiente:

$$5C+2(CaOPhO^5)=5CO+2(CaO)PhO^5$$

El fósforo que se produce forma en el agua del frasco un depósito que se presenta bajo la apariencia de un polvo rojo mezclado á las veces con algo de carbon: para purificarle se echa sobre una gamuza formando una muñeca, y com-

primiéndola fuertemente con unas tenazas planas dentro del agua á la temperatura de 50 á 60 grados, pasa fundido por los poros de la piel, y en este estado se le aspira con un tubo lijeramente cónico que se traslada inmediatamente á un baño de agua fria llevándole tapado con el dedo: con la frialdad se solidifica y se desprende del tubo en la forma de cilindros con que nos le presenta el comercio.

§ 127. El fósforo preparado asi no está suficientemente puro, y para privarle de la pequeña cantidad de sustancias estrañas que puede contener hay que destilarle. Esta operacion exije algunas precauciones en razon de los peligros que ofrece la facilidad con que el fósforo se inflama.

Para este efecto pueden emplearse uno de los dos métodos siguientes:

El primero (fig. 27) consiste en poner en comunicacion la retorta que ha de servir para destilar el fósforo con un aparato del que se desprenda gas hidrógeno, se adapta por otra parte á la tubuladura del recipiente, en el que vienen á condensarse los vapores de fósforo, un tubo encorvado que debe sumerjirse algunos milímetros en una probeta que contenga agua. De este modo se interrumpe toda comunicacion con la atmósfera esterior. Cuando se ha lanzado completamente fuera el aire del aparato y se ha reemplazado por el hidrógeno, se calienta con precaucion el fondo de la retorta, y la destilacion marcha entonces con regularidad y sin que haya que temer ningun inconveniente.

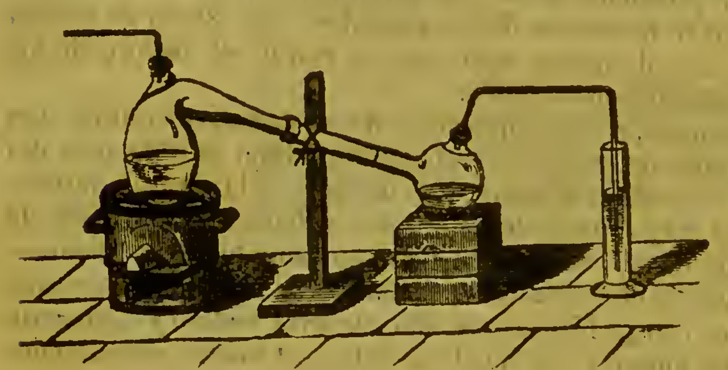


Figura 27.

El segundo método consiste en poner en una retortita de vidrio el fósforo que se ha de destilar, en tal proporcion, que estando fundido ocupe los $\frac{2}{3}$ poco mas ó menos de su capacidad. Se adapta en seguida el cuello á un tubo en U de bastante diámetro, en el que se pone suficiente cantidad de agua para llenar la curvatura á fin de interceptar la comunicacion entre el aire esterior y la atmósfera de la retorta. Dispuesto asi todo se calienta esta última con algunas áscuas: el fósforo se funde y una pequeña cantidad de él arde á espensas del oxígeno del aire que contenian el tubo y la retorta, no quedando mas que azoe puro en medio del cual se efectúa la destilacion del fósforo. Este cuerpo se condensa bajo la forma de un aceite pesado en el fondo del agua del recipiente, si se tiene cuidado de mantener constantemente esta última entre 45 y 50°. De modo que segun esta disposicion el tubo en U funciona á la vez como recipiente y como tubo de seguridad.

§ 128. Hace poco tiempo que el jóven químico M. Cary-Mantrand ha propuesto estraer el fósforo de los huesos calcinados por un procedimiento que no exije tan largas manipulaciones como el precedente, y que además presenta la ventaja de dar todo el fósforo contenido en el fosfato, resultado que no produce el procedimiento ordinario.

Para ello no hace mas que pasar simplemente una corriente de ácido clorídrico por un tubo de barro calentado hasta el rojo y que contenga polvo de huesos mezclado con un peso igual de carbono. Se forma cloruro de cálcio y ácido fosfórico que se reduce á fósforo por el contacto del carbon; el cloruro de cálcio se funde y queda en el tubo mientras que el fósforo destila. Resta saber si en la industria se confirmarán estos ensayos de laboratorio y si se hallará ventaja en utilizar esta reaccion en nuevos aparatos construidos al efecto.

§ 129. En alguna época se ha empleado el fósforo en razon de su fácil combustibilidad para fabricar los llamados *eslabones fosfóricos*, los cuales consisten en un pequeño cilindro de plomo que contiene cierta cantidad de fósforo que se inflama en la superficie, despues de lo cual se tapa herméticamente. Asi se produce fósforo rojo muy dividido que mezclándose con el fósforo comun aumenta su combustibilidad. Desprendiendo una pequeña cantidad de este fósforo arañando su superficie con una pajuela azufrada y frotando despues con ella un pedazo de corcho ó de madera se inflama aquella al momento. Hace mucho tiempo que se ha renunciado al uso de estos eslabones que por una parte son peligrosos para manejarlos y por otra se inutilizan pronto.

En el dia el fósforo mezclado con las sales que abandonan fácilmente el oxígeno, como el clorato y azoato de potasa, sirve para fabricar las pajuelas químicas que se inflaman por la simple frotacion.

Para obtener la pasta que sirve para prepararlas, se comienza por reducir el fósforo á polvo fino, operacion que se ejecuta fundiéndole en agua calentada á unos 50° y agitando constantemente el líquido hasta que la temperatura sea menor que la de la fusion de este cuerpo, con lo cual queda dividido en una multitud de globulitos que despues de solidificados forman un polvo muy menudo. Si se ha añadido préviamente al agua clorato ú azoato de potasa y despues una materia colorante, como minio ó azul de Prusia, y por último una materia gomosa, se obtiene una pasta en la que se sumerje la estremidad azufrada de las pajuelas comunes transformándolas asi en *pajuelas químicas*. Frotando esta estremidad sobre un cuerpo duro se inflama el fósforo que á su vez inflama al azufre y á la misma materia leñosa.

LECCION DÉCIMA.

COMBINACIONES DEL FÓSFORO CON EL OXÍGENO.

Combinaciones del fósforo con el oxígeno.—Acido fosfórico anhidro.—Preparacion y propiedades de este compuesto.—Diversos estados de hidratacion del ácido fosfórico, preparacion y propiedades de estos diferentes hidratos.—Composicion del ácido fosfórico.—Acido fosforoso, diversos modos de preparacion, propiedades y preparacion.—Acido hipofosforoso.—Oxido rojo de fósforo

§ 130. El fósforo forma con el oxígeuo tres combinaciones ácidas bien definidas, y además una combinacion neutra.

El ácido fosfórico es el mas estable de estos compuestos: los otros dos se reducen fácilmente á este estado, asi como tambien la combinacion neutra: por cuya razon comenzaremos el estudio de las combinaciones oxigenadas del fósforo por el ácido fosfórico.

ÁCIDO FOSFÓRICO.

El ácido fosfórico existe en estado anhidro y en combinacion con el agua. Bajo la primera forma se obtiene quemando el fósforo en el oxígeno ó en el aire seco. Para ello se pone sobre un plato una campana de vidrio de muchos litros de capacidad; cuyo aire interior se ha desecado dejando por espacio de muchas horas fragmentos de cal viva en una salvilla puesta sobre el plato. Cuando el aire de la campana se ha desecado completamente, se quita la salvilla y se reemplaza con una capsulita en la que se introduce un fragmento de fósforo que se inflama. Una vez empezada la combustion continúa mientras que queda en la campana suficiente cantidad de oxígeno. Se desarrollan abundantes vapores blancos que se condensan bien pronto sobre las paredes de la campana y sobre el plato bajo la forma de copos semejantes á los de nieve. Para poder conservar este producto, se reunen estos copos con la rapidez posible por medio de una espátula, guardándolos en frascos bien secos y con tapon esmerilado.

Este procedimiento no permite obtener mas que pequeñas cantidades de ácido fosfórico anhidro, por lo cual M. Delalande imaginó despues un aparato que permite hacer que la operacion sea contínua y por consiguiente obtener proporciones considerables.

Para ello se emplea un gran balon de 12 á 15 litros de capacidad provisto de tres tubuladuras.

La superior dá paso á un tubo de porcelana que sostiene en medio del balon una copela de barro por medio de alambres: la tubuladura A (fig. 28) reune el

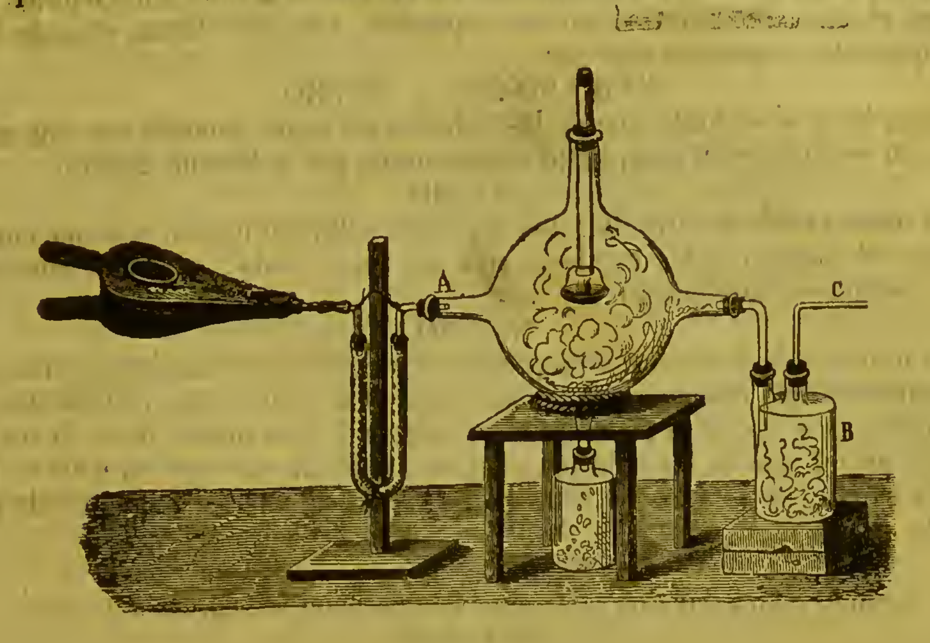


Figura 28.

balon á un tubo en U lleno de cloruro de cálcio ó de pomez empapada en ácido sulfúrico para desecar el aire que debe penetrar en el aparato : y por último hay un frasco B en el que se condensan las últimas partes de ácido fosfórico arrastradas por la corriente gaseosa.

Para hacer pasar el aire al aparato se puede adaptar un frasco de desprendimiento al tubo C del frasco B; pero es mas conveniente hacer entrar el aire por medio de un fuelle que se ata al tubo desecador con una ligadura de goma elástica; por cuyo medio la corriente de aire es mas viva y se obtienen mejores resultados. Cuando se quiere comenzar la operacion se hace que caiga por el tubo de porcelana un pedazo de fósforo en la copela, se inflama con una varilla metálica caliente, se tapa el tubo y se sopla, por cuyo medio se depositan abundantes copos de ácido fosfórico del que pueden obtenerse grandes cantidades teniendo cuidado de añadir cada cinco ó seis minutos fósforo y mantener una corriente rápida de aire. Para poder conservarle se guarda en frascos esmerilados que deben taparse muy herméticamente.

§ 131. El ácido fosfórico obtenido asi es anhidro y se presenta bajo la forma de una materia blanca de aspecto de nieve que comprimiéndola se agrega fácilmente: abandonado por algunos momentos al contacto del aire cae en delicuescencia. Echado en agua se disuelve en ella con rapidez produciendo un silbido semejante al del hierro candente sumerjido en ella. Es tal la afinidad del ácido fosfórico anhidro para con el agua, que una vez combinado con ella no vuelve á abandonarla: se le puede calentar á las temperaturas mas altas sin que se desprenda el agua; y el único fenómeno que se observa es la volatilizacion del ácido hidratado.

§ 132. El ácido fosfórico puede combinarse con el agua en tres proporciones diferentes, constituyendo tres hidratos definidos que presentan propiedades muy notables. Pueden representarse estos tres compuestos por las fórmulas

PhO^5HO ácido monohidratado ó *ácido metafosfórico.*
PhO^52HO — bihidratado ó *ácido pirofosfórico.*
PhO^53HO — trihidratado ó *ácido fosfórico.*

Hemos visto anteriormente que el ácido azoótico forma con el agua dos com-

binaciones definidas cuya composicion está representada por las fórmulas AzO^5,HO y $AzO^5 4HO$: y no tardaremos en ver que el ácido sulfúrico forma tambien con el agua tres hidratos que corresponden á los que forma el ácido fosfórico y que están representadas por

$$SO^3HO, SO^3 2HO \text{ y } SO^3 3HO.$$

Ahora bien; si se junta uno de los hidratos del ácido azoótico con una misma base, solo se obtiene un compuesto representado por la fórmula general

$$AzO^5,MO.$$

Del mismo modo los tres hidratos del ácido sulfúrico no dan mas que una sola y misma sal cuando se los combina con una base dada; en todos estos casos resulta siempre el compuesto

$$SO_3,MO.$$

Los hidratos de ácido fosfórico producen resultados esencialmente diferentes que establecen una distincion de las mas marcadas entre estos compuestos y los precedentes. Así es que si ponemos en presencia de una misma base, la sosa por ejemplo, uno ú otro de los hidratos anteriores obtendremos que en nada se parecen. En efecto, el primero de estos hidratos solo dá una sal representada por la fórmula

$$PhO^5NaO.$$

El segundo podrá dar dos sales cuya composicion se representará por

$$PhO^5 2NaO$$
$$\text{y } PhO^5 (NaO,HO).$$

Y por último, el tercer hidrato podrá originar tres sales de las fór mulas

$$PhO^5 3NaO.$$
$$PhO^5 (2NaO,HO).$$
$$PhO_5 (NaO,2HO).$$

Se ve pues que en los diversos hidratos de ácido fosfórico el agua hace papel de una verdadera base, susceptible de ser reemplazada parcial ó totalmente por una base mineral, mientras que en los hidratos de ácidos azoótico y sulfúrico solo hay un equivalente de agua que se conduzca como base.

De modo que hablando con propiedad, estos tres hidratos son tres ácidos diferentes: constituyen tres grupos moleculares bien definidos y susceptibles de permanecer por mucho tiempo en contacto del agua. En efecto, póngase en presencia de un esceso de esta el ácido fosfórico anhidro, carácter que se observa en toda combinacion, y se desarrollará un abundante calor y obtendremos inmediatamente un producto que será el ácido PhO^5HO. Abandonando este cuerpo en contacto del agua, á la larga fija un nuevo equivalente de agua para transformarse en el segundo hidrato $PhO^5 2HO$. Si se prolonga por mas tiempo la accion del agua acaba por originar un tercer hidrato de ácido fosfórico $PhO_5 3HO$ que es el último estado de equilibrio y que persiste indefinidamente.

Estos diversos hidratos presentan caractéres muy claros que permiten reconocerlos con la mayor facilidad, y son los siguientes:

	ALBÚMINA.	AZOATO DE PLATA.	CLORURO DE BÁRIO.
PhO^5HO	Precipitado.	Precipitado blanco. .	Precipitado blanco.
$PhO^5 2HO$.	Disuelta . .	Precipitado blanco. .	No precipita.
$PhO^5 3HO$	Disuelta . .	Precipitado amarillo.	No precipita.

§ 133. Para preparar estos diferentes hidratos puros se procede del modo siguiente.

El ácido monohidratado puede obtenerse esponiendo á la accion del agua el ácido anhidro PhO^5, el cual se disuelve en ella al punto con violencia: si se calienta hasta el rojo la disolucion ácida en una cápsula de platino se desprende el esceso de agua, y se obtiene finalmente una masa vítrea que constituye el cuerpo PhO^5HO en estado de pureza.

Calcinando los otros hidratos tambien se produciría este ácido; pues que la accion del calor reduce constantemente al estado de monohidrato PhO^5HO los otros dos.

Finalmente, algunas veces se prepara este ácido calcinando fosfato de amoniaco en un crisol de platino, la base se desprende y queda por resíduo ácido metafosfórico. Este procedimiento, en medio de ser muy económico, tiene el inconveniente de producir un ácido que siempre contiene pequeñas cantidades de amoniaco.

El ácido con tres equivalentes de agua puede obtenerse con la mayor facilidad, bien sea descomponiendo con un esceso de agua del percloruro de fósforo $PhCl^5$, ó bien hirviendo el fósforo con ácido azoótico.

En el primer caso se vá echando agua en pequeñas porciones sobre el cloruro $PhCl^5$, lo cual dá lugar á una gran elevacion de temperatura, se desprende ácido clorídrico en abundancia y el líquido contiene una mezcla de ácido fosfórico y de ácido clorídrico: evaporado dicho líquido á una temperatura superior á 110 ó 115 grados, abandona todo el ácido clorídrico.

La reaccion que se verifica se puede representar por esta ecuacion:

$$PhCl^5+8HO=PhO^5,3HO+5HCl.$$

El segundo método se emplea con mas frecuencia. Se coloca en una retorta de vidrio, á la que se adapta un recipiente bitubulado de cuello largo, fósforo y ácido azoótico diluido en su volúmen de agua, y hágase hervir: no tardan en desprenderse vapores rojos que anuncian la oxidacion del fósforo, el cual desaparece poco á poco. Cuando se ha disuelto completamente, se saca el líquido de la retorta y se evapora en una cápsula de platino, porque este ácido en disolucion concentrada ataca y corroe el vidrio con bastante facilidad. Importa diluir el ácido azoótico en su volúmen de agua, pues de otro modo la oxidacion sería muy rápida, y tan violenta la accion que podria quebrarse la vasija, con riesgo de ser herido gravemente el operador.

Abandonada al reposo la disolucion siruposa de ácido fosfórico, deposita cristales bien definidos, segun ha observado M. Peligot.

§ 134. Si bien es fácil obtener directamente las dos combinaciones PhO^5HO y PhO^53HO, no sucede lo mismo con la combinacion intermedia, la cual se consigue operando del modo siguiente.

En el comercio abunda la sal designada con el nombre de *fosfato de sosa*, cuya composicion es:

$$PhO^52NaO+25HO$$

y cuya constitucion real debe representarse por

$$PhO^5(2NaO)+HO+24HO.$$

Esta sal pertenece al ácido fosfórico ordinario ó trihidratado, estando reemplazados en ella dos equivalentes de agua básica por otros dos de sosa. Calentada á una temperatura que no esceda de 200° pierde 24 equivalentes de agua sin dejar por eso de conservar su constitucion, es decir, que redisuelta y abandonada á la evaporacion se la puede reproducir con todas sus propiedades primitivas. Si se la calienta al rojo se desprende el último equivalente de agua y se encuentra completamente cambiada su constitucion.

En efecto, redisuelta esta sal en el agua y sometida despues á la evaporacion da un producto esencialmente distinto, cuya composicion puede representarse por la fórmula

$$PhO^52NaO+10HO.$$

Esta nueva sal corresponde al ácido fosfórico bihidratado ó ácido pirofosfórico. Echando una disolucion de azoato de plomo en la del pirofosfato se forma al momento un precipitado blanco.

$$PhO^52PbO.$$

Si se pone este último en suspension en el agua y se hace llegar al líquido

una corriente de gas sulfídrico en esceso, el hidrógeno de este ácido ocupa el lugar del plomo y resulta por una parte ácido fosfórico que queda en disolucion y sulfuro de plomo que se precipita. Separado este por filtracion se obtiene el ácido pirofosfórico puro por evaporacion espontánea ó bien en el vacío.

Si se conduce con cuidado la operacion se puede tambien, segun M. Peligot obtener el ácido en forma de cristales.

§ 135. El sabor del ácido metafosfórico es fuerte y cáustico. Vuelve como todos os ácidos enérgicos el color azul del tornasol en rojo de cáscara de cebolla, se disuelve con facilidad en el agua y dá un líquido de consistencia siruposa si se emplea en proporcion considerable. Este cuerpo es muy delicuescente.

Se funde al calor rojo y se puede reducir como el vidrio á hebras sutilísimas.

Es un compuesto muy estable: el calor solo no le destruye. Mezclado con carbon y calentado fuertemente se volatiliza antes de descomponerse, pero si se le hace pasar en vapor por áscuas al rojo vivo, se descompone enteramente y se obtienen óxido de carbono y fósforo que se desprenden en estado gaseoso. Ya dejamos dicho en la leccion anterior, § 126, que este cuerpo simple puede obtenerse con mas comodidad mediante la reaccion del carbon sobre el fosfato ácido de cal á un calor fuerte.

A una temperatura muy alta, el hidrógeno puede descomponer tambien el ácido fosfórico.

El potasio destruye con facilidad el ácido fosfórico con auxilio del calor. El metal se oxida á espensas del oxígeno de parte del ácido, reduciéndose á potasa: de lo cual se origina la formacion de un fosfato alcalino, mientras que el fósforo quedando al descubierto se combina con el esceso de potasio produciendo un fosfuro. Este último, en contacto con el agua, la descompone inmediatamente, dejando desprender un gas formado de hidrógeno y de fósforo, que se inflama espontáneamente al aire.

Como el ácido metafosfórico no se volatiliza sino á una temperatura muy alta y tiene una enérgica afinidad con las bases; se sigue de aqui que puede desalojar de sus combinaciones todos los ácidos susceptibles de volatilizarse á una temperatura inferior al rojo.

§ 136. En la naturaleza se encuentran un gran número de fosfatos; tales son los de cal, hierro, manganeso, magnesia, sosa y potasa. Algunos sé hallan en los animales y en las plantas, v. g. el fosfato de sosa y el fosfato amónico-magnesiano.

El ácido fosfórico se ha empleado en el tratamiento de la gota y del raquitismo.

§ 137. La composicion del ácido fosfórico se halla transformando un peso conocido de fósforo en ácido fosfórico por medio del ácido azoótico. Se pone el ácido fosfórico en contacto de un esceso de óxido de plomo y se deseca el fosfato de plomo obtenido. Representando por p el peso del óxido de plomo, y por p' el del fosfato seco, $p'-p$ será el peso del ácido fosfórico formado, y por consiguiente, si designamos por π el peso del fósforo empleado, el del oxígeno será $(p'+p-\pi)$

Por este medio se halla la composicion en centésimas:

Fósforo	43,94
Oxígeno.	56,06
	100,00

ÁCIDO FOSFOROSO.

§ 138. Cuando el fósforo se quema vivamente al aire ó en el oxígeno se transforma en ácido fosfórico: si la combustion se verifica á una temperatura baja

produce un ácido diferente, menos rico en oxígeno y al que se ha denominado *ácido fosforoso.*

Este producto se puede preparar fácilmente esponiendo al aire húmedo el fósforo en cilindros; se ven desprender humos blancos que se condensan en un líquido fuertemente ácido. Si se abandonasen al contacto del aire muchos cilindros de fósforo juntos, se elevaria la temperatura lo suficiente para que se manifestase la combustion viva, y entonces solo obtendríamos ácido fosfórico. A fin de evitar este inconveniente se introducen los cilindros de fósforo en tubos de vidrio (fig. 29) terminados en puntas adelgazadas y se colocan en el cañon de un embudo, el cual entra en el cuello de un frasco puesto en un plato que tenga unos dos centímetros de agua. Se cubre todo con una campana abierta por su parte superior y que tenga otras dos aberturas laterales para que pueda renovarse con facilidad el aire. El fósforo se quema lentamente en medio del aire saturado de vapor de agua: el ácido fosforoso producido se disuelve en este vapor condensándole á medida que se vá produciendo, y poco á poco cae en el frasco en cuyo fondo se reune formando al cabo de quince dias una capa de bastante altura. Basta evaporar este líquido á un calor suave para obtener el ácido fosforoso hidratado.



Figura 29.

Es fácil hacer ver en el ácido fosforoso asi preparado la presencia de cierta cantidad de ácido fosfórico, resultado que se debe atribuir á la facilidad con que el ácido fosforoso tiende á saturarse de oxígeno. Desde luego se comprende que este método, aunque de fácil ejecucion, no se puede emplear cuando se quiere conseguir ácido fosforoso puro.

Se le puede obtener puro fácilmente y en gran cantidad por el método siguiente:

Cuando se hace llegar una corriente de cloro sobre fósforo bien seco teniendo cuidado de conservar este en esceso, se obtiene un líquido trasparente, volátil, que esparce al aire humos espesos y cuya composicion se espresa por la fórmula

$$PhCl^3$$

y que por consiguiente corresponde al ácido fosforoso.

Mezclando este cloruro de fósforo con agua se descomponen recíprocamente estos dos cuerpos: el hidrógeno del agua se une al cloro para formar ácido clorídrico y el oxígeno se dirije sobre el fósforo para producir ácido fosforoso. Estos dos ácidos quedan disueltos en el esceso de agua no descompuesta. Aplicando á esta mezcla un calor suave se volatiliza el ácido clorídrico y queda el fosforoso.

En vez de preparar directamente el cloruro de fósforo para hacerle luego actuar sobre el agua, es mas sencillo hacer llegar el cloro burbuja á burbuja al fósforo fundido debajo del agua, por cuyo medio se va produciendo el cloruro precedente á medida que entra el cloro, y se descompone al momento de formarse, en ácidos fosforoso y clorídrico: no hay, pues, que temer que se forme ácido fosfórico si se tiene cuidado de suspender la corriente de cloro antes que desaparezca todo el fósforo. Mediante la evaporacion del líquido ácido se elimina el ácido clorídrico y se obtiene por resíduo el ácido fosforoso.

§ 139. El ácido fosforoso asi preparado es un líquido de consistencia siruposa que por el enfriamiento se cuaja en una masa cristalina. Contiene cierta cantidad de agua necesaria para su constitucion y que no es posible quitársela sin descomponerle. El ácido fosforoso hidratado se descompone en efecto cuando se le calienta, al mismo tiempo que el agua que contiene. El hidrógeno se combina

con parte del fósforo produciendo hidrógeno fosforado que se desprende en estado gaseoso: el oxígeno se dirije sobre el resto del ácido fosforoso transformándole en ácido fosfórico que queda en la vasija en que se verifica la descomposicion.

La reaccion se esplica del modo siguiente:

$$4PhO^3+3HO = PhH^3+ 3PhO_5$$

Espuesto al contacto del aire, el ácido fosforoso absorve poco á poco su oxígeno y pasa al estado de ácido fosfórico.

El ácido fosforoso anhidro está compuesto en centésimas de

Fósforo	56,67
Oxígeno	43,33
	100,00

Habiendo demostrado el estudio de los fosfitos que estas sales contienen siempre agua que no sería posible quitarles sin alterar completamente su constitucion, M. Wurtz ha representado la constitucion del ácido fosforoso libre por medio de la fórmula

$$PhO^3, 3HO = PhO_4, 2HO,$$

pudiendo ser reemplazados los dos equivalentes de agua por otros dos de base y dando por consiguiente orígen á las sales

$$PhHO^4, 2MO = PhO^3, 2MO, HO.$$

§ 140. Por mucho tiempo se ha admitido la existencia de otro ácido del fósforo designado con el nombre de *ácido hipofosfórico* ó *ácido fosfático*, que se suponia formarse esponiendo cilindros de fósforo al contacto del aire á la temperatura ordinaria; pero posteriormente se ha reconocido que el compuesto que se orijina en estas circunstancias no es mas que una mezcla de ácido fosforoso y de ácido fosfórico.

ÁCIDO HIPOFOSFOROSO.

§ 141. En la leccion inmediata veremos que cuando se hierve fósforo con una disolucion de potasa, de sosa, ó de barita, el agua se descompone, dirijiéndose su hidrógeno sobre una parte del fósforo para formar hidrógeno fosforado gaseoso, mientras que uniéndose el oxígeno al resto del fósforo produce ácido hipofosforoso que se combina con la base alcalina. Teniendo ya el hipofosfato de barita es muy sencilla la preparacion del ácido hipofosforoso: basta en efecto tratar esta sal con suficiente cantidad de ácido sulfúrico diluido, para obtener una disolucion de ácido hipofosforoso que se evapora á fuego desnudo hasta la consistencia de jarabe. Debemos procurar no llevar mas adelante la concentracion, porque se descompondria en hidrógeno fosforado que se inflamaria al aire desprendiéndose al mismo tiempo vapor de fósforo, y quedaria por resíduo ácido fosfórico.

Este ácido es viscoso, incoloro, fácilmente descomponible por el calor, y reduce un gran número de óxidos de las últimas secciones. Descompone en caliente el ácido sulfúrico, produciendo ácido sulfuroso y un depósito de azufre.

El ácido hipofosforoso forma con las bases compuestos bien definidos, muchos de los cuales cristalizan con facilidad. Todas estas sales contienen agua que no es posible separar sin descomponerlas.

El ácido hipofosforoso anhidro contiene

Fósforo.	80
Oxígeno	20
	100

Lo cual conduce á la fórmula PhO.

Examinando el ácido hipofosforoso en sus relaciones con los óxidos metálicos, se vé que uniéndose con un solo equivalente de base mineral retiene sin embargo dos de agua que no le es dado perder sin alterarse completamente su constitucion. M. Wurtz esplica esta particularidad representando el ácido hipofosforoso hidratado del modo siguiente:

$$PhO, 3HO = PhH^2O^3, HO.$$

Y pudiendo reemplazarse una molécula de agua por otra de base estarian entonces representadas las sales por la fórmula general:

$$PhH_2O^3, MO = PhO, MO + 2HO.$$

Oxido rojo de fósforo.

§ 142. Cuando se hace pasar una corriente de oxígeno por el fósforo fundido en agua caliente se produce una gran cantidad de calor, determinando cada burbuja gaseosa la aparicion de una llama muy viva. En esta reaccion se forman á la vez ácido fosfórico que se disuelve en el agua y un polvo de color rojo pardo que queda en suspension en el líquido. Este producto se puede despojar del fósforo sin alterar que le acompaña, secándole rápidamente entre papeles de estraza y tratándole por el sulfuro de carbono que solo disuelve el fósforo.

Por mucho tiempo se ha considerado este polvo rojo como un óxido de fósforo; pero presentan tal analogía sus propiedades con las del fósforo rojo, que muchos químicos piensan hoy dia que este producto no es, en efecto, mas que la modificacion roja en que se transforma una parte del fósforo sometido á la esperiencia bajo la influencia del calor que se desarrolla en esta reaccion.

Lo que hay de cierto es que las diversas análisis que se han hecho de esta sustancia no han dado resultado alguno conforme; y que la pequeña cantidad de oxígeno, cuya presencia han demostrado en él ciertos observadores, puede muy bien ser debida á cortas porciones de ácido fosfórico que puede contener este producto.

LECCION UNDÉCIMA.

COMBINACIONES DEL FÓSFORO CON EL HIDRÓGENO.—ARSÉNICO Y SUS COMBINACIONES CON EL OXÍGENO Y CON EL HIDRÓGENO.

Combinaciones del fósforo con el hidrógeno.—Exámen de las diferentes circunstancias en que se producen estos diversos compuestos.—Hidrógeno fosforado gaseoso; preparacion, propiedades, análisis.—Hidrógeno fosforado líquido; preparacion y propiedades.—Hidrógeno fosforado sólido.—Arsénico; propiedades.—Combinaciones del arsénico con el oxígeno.—Ácidos arsenioso y arsénico.—Hidrógeno arseniado.—Investigacion del arsénico en los envenenamientos.

COMBINACIONES DEL FÓSFORO CON EL HIDRÓGENO.

§ 143. El fósforo forma con el hidrógeno tres combinaciones definidas, la una gaseosa, que es la que se conoce de mas antiguo designada con el nombre de *hidrógeno fosforado,* otra líquida y otra sólida: las dos últimas descubiertas recientemente por M. Paul Thenard.

La composicion de estas diversas sustancias se representa por las fórmulas

PhH^3, hidrógeno fosforado gaseoso,

PhH^2, hidrógeno fosforado líquido,

Ph^2H, hidrógeno fosforado sólido.

Ninguna de estas combinaciones puede obtenerse por la union directa del hidrógeno y del fósforo, pues solo se llegan á conseguir por medios indirectos.

HIDRÓGENO FOSFORADO GASEOSO.

§ 144. Gengembre fué el primero que á fines del siglo pasado obtuvo el fósforo combinado con el hidrógeno y dotado de la propiedad de inflamarse espontáneamente al aire.

Posteriormente Davy calentando una disolucion concentrada de ácido fosforoso indicó la formacion de un hidrógeno fosforado inflamable no espontáneamente.

El primero fué conocido hasta estos últimos tiempos con el nombre de hidrógeno perfosforado y se le señaló por fórmula

$$PhH^2.$$

El segundo representado por el símbolo PhH^3 estaba considerado como un hidrógeno protofosforado.

Repitiendo estas investigaciones M. H. Rose y no hallando diferencia sensible en la composicion de estos productos admitió que estos dos gases eran *isoméricos,* es decir, que tenian la misma composicion y solo se diferenciaban en la colocacion de sus moléculas. Pero M. Le Verrier hizo ver que el fosfuro de hidrógeno es-

pontáneamente inflamable, deposita, esponiéndole á la luz, un cuerpo sólido amarillo, y desde este punto deja de ser espontáneamente inflamable: de donde dedujo la existencia de un fosfuro particular de forma sólida.

En este estado se hallaba la cuestion, cuando M. Paul Thénard demostró con multitud de esperiencias que solo existe un fosfuro gaseoso PhH^3 y que no se inflama espontáneamente: que cuando presenta esta propiedad la debe á la presencia de un fosfuro líquido PhH^2: y por último, que el cuerpo amarillo descubierto por M. Le Verrier es un tercer fosfuro resultante de la descomposicion espontánea del fosfuro líquido, cuya composicion esta representada por

$$Ph_2H.$$

Podemos procurarnos estas diversas sustancias por medio de un cuerpo conocido con el nombre de *fosfuro de cal* que se obtiene dirijiendo una corriente de fósforo sobre cilindros de creta á la temperatura roja. Esta operacion puede ejecutarse colocando la creta en un gran crisol de barro que tiene en su parte inferior un agujero, en el que encaja el cuello de un balon de vidrio lleno de fósforo cuyo cuello atraviesa la rejilla del hornillo, de modo que su panza viene á estar en el cenicero: el balon suele romperse con frecuencia, por lo que es mejor meter dentro del gran crisol de barro otro pequeño de porcelana, lleno de fósforo (fig. 30) con su tapadera taladrada por muchos agujeritos, acabando por llenar de creta el crisol grande. Se calienta por la parte superior colmando el hornillo de carbon, sobre el que se ponen algunas áscuas: de esta manera no destila el fósforo sino cuando se ha transformado la creta en cal viva, y se obtienen unos cilindros pardos con la figura que tenia la creta, y que están compuestos de una mezcla de cal, de fosfato de esta base y de fosfuro de cálcio, llamados *fosfuro de cal.*



Figura 30.

§ 145. El hidrógeno fosforado gaseoso puede obtenerse por muchos procedimientos.

Si se calienta con precaucion el fósforo con una base poderosa disuelta en agua, por ejemplo, la potasa, la doble afinidad que tiene el fósforo con los elementos del agua, determinará la descomposicion de esta. Su oxígeno, dirijiéndose sobre una parte del fósforo formará ácido hipofosforoso, que combinándose con la potasa producirá un hipofosfito, mientras que el hidrógeno uniéndose con la otra parte del fósforo dará orígen al hidrógeno fosforado.

La reaccion puede esplicarse por medio de la ecuacion siguiente:

$$4Ph+3KO+3HO=3(PhO,KO)+PhH_3.$$

Puede reemplazarse la disolucion de potasa con cal apagada. Se amasa esta con un poco de agua y se hace bolitas en cuyo centro se coloca un fragmento de fósforo (fig. 31). Se llena casi enteramente de ellas una redomita y se calienta por último lijeramente hasta que empiece á desprenderse el gas. La reaccion es exactamente la misma que con la potasa.

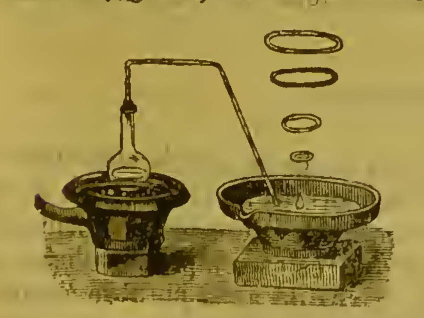


Figura 31.

Por este procedimiento no resulta un gas puro, pues que siempre contiene mas ó menos cantidad de hidrógeno libre, cuya produccion se esplica fácilmente por la descomposicion recíproca del hipofosfito y del agua bajo la influencia de un esceso de base alcalina. Dirijiéndose el oxígeno del agua descompuesta sobre el ácido hipo-

fosforoso le convierte en ácido fosfórico que se une con la materia alcalina, mientras el hidrógeno se desprende.

La ecuacion siguiente esplica bien esta reaccion:

$$PhO,KO+4HO+2KO=PhO^5,3KO+4H.$$

Se puede obtener con mas comodidad el hidrógeno fosforado gaseoso poniendo en presencia del agua los fosfuros de bario ó de cálcio, sustancias fáciles de preparar, segun dejamos dicho en el párrafo anterior, haciendo pasar vapor de fósforo sobre barita ó cal anhidra calentadas al rojo. Estos cuerpos descomponen en efecto el agua dando orígen á hipofosfitos que quedan en disolucion y á hidrógeno fosforado que se desprende en forma gaseosa.

Para ello se toma un frasco de medio litro y de dos bocas, lleno hasta los 4/5 de agua cargada de ácido clorídrico; y por medio de un tubo ancho puesto en la boca central, y que debe penetrar hasta cerca del fondo, se van echando cilindros de fosfuro de cal. El gas que sale por el tubo lateral es hidrógeno fosforado puro.

Es importante llenar casi enteramente de agua el aparato, sin lo cual se producirian mezclas detonantes que podrian romper el frasco y herir al operador.

El hidrógeno fosforado gaseoso se obtiene perfectamente puro destilando en retorta de vidrio el ácido fosforoso hidratado: se produce ácido fosfórico que queda por resíduo, y el hidrógeno fosforado se desprende en estado gaseoso exento de toda materia estraña. Esta reaccion de que ya hemos hablado en el § 139 se esplica por la ecuacion

$$4PhO_3+3HO+Aq=3PhO_5+PhH^3.$$

§ 146. Este gas es poco soluble en agua, pero se disuelve fácilmente en el alcool y en el éter. Su densidad es 1,185: un litro de él pesa gr. 1,540.

Arde cuando se le aproxima un cuerpo inflamado, esparciendo densos humos blancos y depositando fósforo dividido, pero no es inflamable espontáneamente.

Si se hacen entrar en un frasco de este gas burbujas de cloro, cada una produce una inflamacion, por lo que no se debe conducir esta esperiencia sino muy lentamente. Si las dos primeras burbujas de cloro no producen efecto alguno, se debe suspender la operacion porque si se continuase haciendo pasar mas burbujas llegaria el momento en que la campana contendria una verdadera mezcla esplosiva y correria grave riesgo el operador.

Si se pone en contacto con una disolucion de cobre se absorve enteramente en el líquido, y como con frecuencia suele estar mezclado con el hidrógeno puede ser este un medio de reconocer su pureza.

Una cantidad muy débil de bióxido de azoe tambien le convierte al punto en inflamable espontáneamente.

Bastan igualmente vestigios casi insensibles de fosfuro líquido, del que nos ocuparemos en seguida, para comunicarle esta propiedad.

El hidrógeno fosforado gaseoso se une con el ácido yodídrico en volúmenes iguales y produce un compuesto que se presenta bajo la forma de magníficos cubos representados por la fórmula

$$IH,PhH^3$$

correspondiente por lo tanto al yodidrato de amoniaco.

$$IH,AzH^3.$$

El agua destruye esta combinacion regenerando los gases que la constituyen.

Muchos cloruros metálicos anhidros como los bicloruros de estaño y de titano y el percloruro de antimonio absorven grandes cantidades de este gas formando con él combinaciones cristalizables; el agua destruye estos compuestos desprendiéndose un gas que no se inflama al aire: y si en vez de agua pura se emplea agua cargada de amoniaco, el gas que se desprende se inflama, lo que es muy probable que dependa del calor que se produce en estas descomposiciones.

§ 147. La composicion del hidrógeno fosforado gaseoso se puede establecer fácilmente haciendo pasar un volúmen determinado de él por un tubo lleno de torneaduras de cobre y despues por otro que contenga el óxido negro de este metal (fig. 32). Calentando estos dos tubos al rojo oscuro, el fósforo se une al

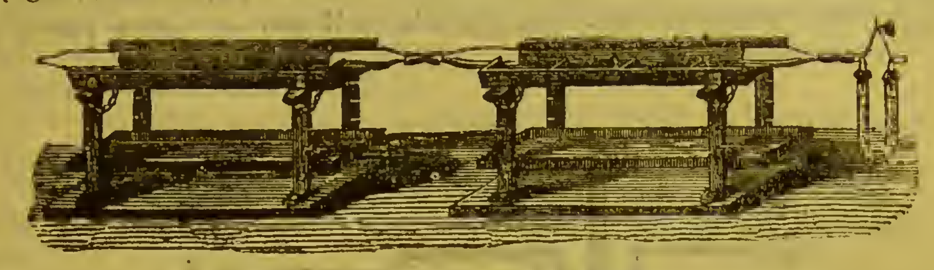


Figura 32.

cobre del primero, mientras que el hidrógeno que queda á descubierto, reduciendo el óxido contenido en el segundo, dá orígen á la formacion de agua, que se puede recojer enteramente poniendo en comunicacion este segundo tubo por medio de la goma elástica con otro en U lleno de fragmentos de pomez empapada en ácido sulfúrico. Pesando el primer tubo antes y despues de la esperiencia, el aumento de peso que haya esperimentado nos dará á conocer la cantidad de fósforo contenido en el gas.

El aumento de peso del tubo en donde está la pomez sulfúrica nos indicará la proporcion de agua formada, de donde deduciremos el peso del hidrógeno contenido en el gas. Por este medio hallamos que 100 partes de hidrógeno fosforado están formadas de

Fósforo	91,53
Hidrógeno	8,57
	100,00

lo cual conduce á la fórmula

$$PhH^3.$$

Es necesario llenar el aparato de azoe antes de empezar la esperiencia y echar fuera con el mismo gas el oxígeno que pueda quedar despues de concluida, porque si quedase dentro la mas pequeña porcion de oxígeno falsearian los resultados de la análisis.

HIDRÓGENO FOSFORADO LÍQUIDO.

§ 148. Para preparar esta sustancia se emplea un frasco de tres bocas y de unos 3|4 de litro de capacidad lleno casi enteramente de agua (fig. 33). Por el tubo C que es de un gran calibre se introducen cilindros de fosfuro: el gas producido va á parar á un tubo encorvado, depositando en la parte E F llena de una mezcla refrigerante compuesta de hielo y sal el fosfuro líquido, y vendrá á arder en la parte estrema del aparato; la ampolla G H es la que contendrá la sustancia despues de la operacion.

Cuando el tubo E F se ha conservado bien frio, cuando el frasco ha adquirido la temperatura de 40° poco mas ó menos por medio de un baño de maría A, se hace caer el fosfuro con tal rapidez que se pueden emplear en 20 minutos cuando mas 250 gramos, teniendo cuidado de cerrar las ventanas de modo que no penetre el menor rayo de luz, valiéndose para alumbrarse de una bujía, y se continúa añadiendo fosfuro mientras el gas arda en la estremidad del tubo; pero no tarda en obstruirse este por el depósito del agua que se conjela juntamente con el fosfuro: entonces es llegado el fin de la operacion, lo que se conoce porque el gas

se desprende por el tubo M N que entra en un vaso lleno de agua. Se saca el tubo frio de la mezcla teniendo tapada la abertura B con el dedo cubierto de goma elástica, se cierra á la lámpara la parte adelgazada en H y se calienta con la mano el agua y el fosfuro solidificados. Este último se funde mucho antes que el hielo, lo cual permite echarle en la ampolla G H que se cierra por el punto G.

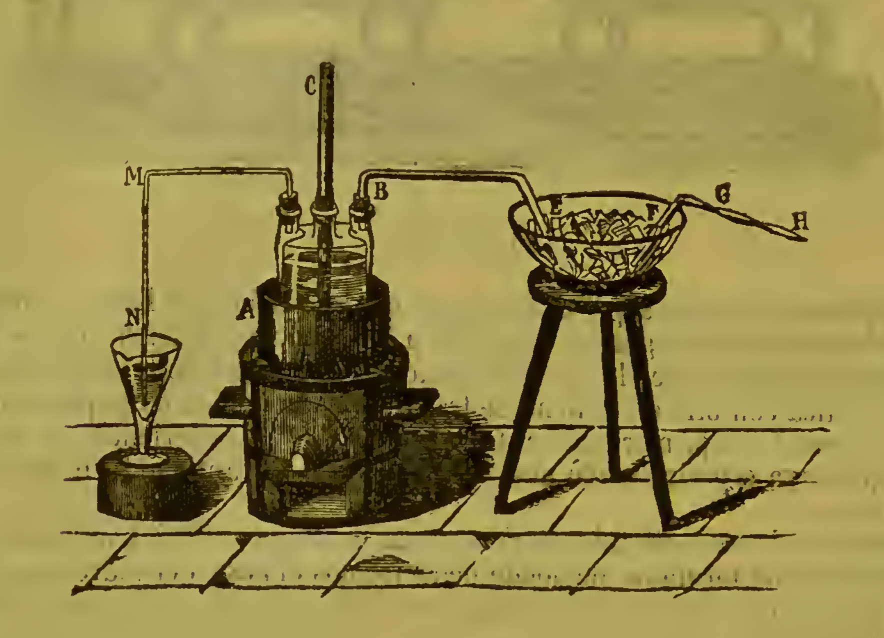


Figura 33.

Este cuerpo es incoloro, insoluble en agua, soluble en alcool y éter: no se conjela á —20°, se descompone rápidamente con la luz solar depositando fosfuro de hidrógeno sólido, y arde al aire con una luz blanca y humo denso de ácido fosfórico. Se descompone bajo la influencia de los ácidos que ni le ceden ni le quitan cosa alguna: bastan unas cuantas burbujas de ácido clorídrico para destruir una cantidad indefinida de él. Se transforma entonces en una mezcla de fósfuro gaseoso y de fosfuro sólido segun lo espresa la ecuacion siguiente:

$$5PhH^2 = 3PhH^3 + Ph^2H.$$

Bastan cantidades infinitamente pequeñas de este cuerpo para hacer inflamables espontáneamente algunos gases combustibles como el hidrógeno, el óxido de carbono y los carburos gaseosos de hidrógeno: y á su presencia es debida la inflamabilidad que con frecuencia presenta el fosfuro de hidrógeno gaseoso.

Asi es que cuando se descompone por el agua fosfuro de cal, al instante y en frio se desprenden burbujas que se inflaman y esparcen el olor infecto de estos fosfuros, bastando para realizar esta esperiencia echar uno ó dos fragmentos de fosfuro de cal en un vaso lleno de agua.

Si se quiere recojer este gas espontáneamente inflamable, es mas cómodo calentar en un baloncito, como lo hemos dicho en el § 145, bien sean bolitas de cal apagada que contengan un pedazo de fósforo ó bien una disolucion de potasa ó de sosa con algunos fragmentos del mismo. Si se recoje el gas sobre un barreño lleno de agua arde al salir de este líquido, y si el aire está tranquilo se levanta una corona de humo denso muy regular que va ensanchándose conservando su forma circular.

El fosfuro líquido que contiene no tarda en destruirse á la luz, dejando entonces de arder espontáneamente y depositando fosfuro sólido cuyas propiedades vamos á estudiar en pocas palabras.

HIDRÓGENO FOSFORADO SÓLIDO.

§ 149. Este compuesto se puede obtener segun M. Le Verrier dejando espuestas sobre el agua probetas llenas de fosfuro gaseoso inflamable espontáneamente.

Solo se obtiene por este procedimiento una pequeñísima cantidad de fosfuro sólido, pero si se quieren grandes proporciones de él se pueden conseguir recibiendo el gas precedente en ácido clorídrico.

El polvo de fosfuro sólido se deposita en el fondo de la vasija, se lava con agua y se pone á secar á 100 grados.

Es una sustancia amarilla que toma color rojo por su esposicion á la luz. No luce en la oscuridad, se inflama á 160° y se descompone á mas de 180° en fósforo y en hidrógeno.

Es insoluble en alcool y en agua, pero á la larga se transforma dentro de este líquido en ácido fosfórico dejando desprender hidrógeno: reduce las sales de cobre y de plata.

Su composicion se representa por la fórmula

$$Ph_2H.$$

ARSÉNICO.

§ 150. Al lado del fósforo colocamos un cuerpo que presenta las mayores analogías con él, aunque por sus caractéres esteriores se confunde con los metales.

El arsénico es sólido, de color gris de acero, dotado de brillo metálico. Espuesto al contacto del aire se oxida con la mayor rapidez y se empaña. Para conservarle intacto es necesario tenerle resguardado del aire en frascos llenos de agua hervida. Su densidad es de 5,7 á 5,8 poco mas ó menos. El peso de su equivalente con relacion al hidrógeno es 76.

El arsénico es inodoro é insípido: no venenoso en estado libre, pero sí cuando interviene la mas lijera circunstancia de oxidacion. Se volatiliza á la temperatura del rojo oscuro sin esperimentar la fusion prévia: no se le puede fundir sino calentándole bajo una presion superior á la de la atmósfera, lo cual es fácil ejecutar dentro de un tubo cerrado á la lámpara; en el que calentando el arsénico dá vapores que no encontrando salida deben necesariamente ejercer sobre sí mismos una presion bastante considerable para llegar á la temperatura de la fusion, la cual entonces se efectúa con facilidad.

Los vapores de arsénico son incoloros. Echándole sobre un áscua, desprende un vapor de olor aliáceo característico. Lo mismo sucede reemplazándole en esta esperiencia por el ácido arsenioso: pero si se echa este ácido sobre un ladrillo enrojecido, se volatiliza el arsénico en forma de un gas inerte sin manifestarse el olor: lo cual ha hecho creer que podia depender de la formacion de un óxido particular de arsénico.

La densidad del vapor arsenical se ha encontrado igual á 10,37: por consiguiente un litro de este vapor pesa gr. 13,408.

Calentado el arsénico dentro del oxígeno á una temperatura poco elevada arde con llama azul pálida, transformándose en ácido arsenioso.

Cuando se echa polvo de arsénico en un frasco lleno de cloro seco se inflaman todos los granos pulverulentos y no tardan en aparecer sobre las paredes del frasco gotas de un líquido muy transparente que no es mas que cloruro de arsénico.

El arsénico se combina directamente con el bromo, el yodo, el azufre, etc.

El hidrógeno y el azoe parece que no ejercen accion alguna sobre el arsénico. No se ha examinado la de los demás cuerpos simples.

COMBINACIONES DEL ARSÉNICO CON EL OXÍGENO.

§ 151. El arsénico forma con el oxígeno dos combinaciones que corresponden á los ácidos fosforoso y fosfórico y cuya composicion, por lo tanto, está representada por las fórmulas

AsO^3, ácido arsenioso,
AsO^5, ácido arsénico.

ÁCIDO ARSENIOSO.

Dejamos dicho que cuando se calienta el arsénico al aire libre, y aun mejor dentro del oxígeno, arde con llama azul pálida, transformándose en un polvo blanco que constituye el ácido arsenioso.

Este compuesto, designado en el comercio con los nombres de *arsénico y mata ratones*, no se produce ordinariamente por sí mismo, sino que es el producto accidental de la *torrefaccion* de ciertos arseniuros metálicos, cuando se emplea este tratamiento con el objeto de estraer el metal combinado con el arsénico.

El cobalto y el niquel, metales de que trataremos á continuacion, se encuentran en la naturaleza combinados á la vez con el arsénico y con el azufre en estado de arsenio-sulfuros.

Estos compuestos naturales son los que constituyen las verdaderas minas de cobalto y de niquel. Tostando estos minerales, esto es, sometiéndolos á la accion simultánea del calor y del aire, el azufre y el arsénico se transforman en dos productos volátiles, los ácidos sulfuroso y arsenioso, mientras que el cobalto y el niquel quedan como residuos en estado de combinacion fija. Como el ácido sulfuroso es gaseoso á la temperatura y bajo la presion atmosféricas, se desprende en totalidad por la chimenea del hornillo en que se hace la operacion, mientras que el ácido arsenioso, que en estas circunstancias es sólido, se condensa en ella en forma de polvo agrisado. Para purificarle basta sublimarle de nuevo en tubos de fundicion.

El ácido arsenioso se presenta bajo dos formas perfectamente distintas, que vamos á examinar con atencion. Cuando está recien preparado ofrece el aspecto de masas vítreas ya incoloras, ya ligeramente amarillentas: abandonadas por algun tiempo se ponen opalinas por la superficie y van adquiriendo un color blanco mate de modo que presentan la apariencia de la porcelana. Esta transformacion se verifica gradualmente de la superficie al centro, lo cual se reconoce fácilmente rompiendo los pedazos: la materia, completamente opaca en la superficie, conserva el aspecto vítreo en su interior.

Aun cuando el ácido trasparente y el opaco, ó sean el ácido *vítreo* y el *porcelánico*, con cuyos nombres se designan tambien, tienen una composicion química perfectamente idéntica, están sin embargo dotados de propiedades que los diferencian notablemente entre sí como vamos á demostrarlo:

Asi es que la densidad del ácido vítreo es de. . 3,738
Y la del opaco es 3,699

El ácido vítreo goza de una solubilidad tres veces mayor que el opaco y su disolucion se efectúa con mas rapidez.

El ácido opaco se transforma poco á poco en ácido vítreo mediante una ebulicion prolongada. Bajo la influencia del agua y de una temperatura baja, el ácido vítreo se transforma á su vez en ácido opaco.

Por la trituracion tambien se vuelve opaco el ácido vítreo.

La disolucion del ácido arsenioso se verifica con mas facilidad en el agua cargada de ácido clorídrico que no en la pura. Esta disolucion hecha por ebulicion deja depositar al enfriarse cristales, cuya formacion va acompañada de desprendimiento de luz en cada uno. El ácido arsenioso vítreo enrojece la tintura de tor-

nasol al modo que lo hacen los ácidos débiles: el ácido opaco no ofrece reaccion alguna ácida con esta tintura.

Se puede averiguar la composicion del ácido arsenioso determinando el aumento que esperimenta un peso dado de arsénico quemado en un esceso de oxígeno.

Por este medio se ha hallado que dicho ácido contiene

Arsénico	75,75
Oxígeno	24,25
	100,00

Lo cual conduce á la fórmula

$$AsO_3.$$

Y como la esperiencia directa dá para la densidad del vapor de ácido arsénico el número 13,85, resulta que la fórmula anterior representa un volúmen de vapor, como lo demuestra el cálculo. En efecto:

si á la densidad del vapor de arsénico.	=	10,370
se añade tres veces la del oxígeno. .	$3\times1,1057=$	3,317
se tendrá.		13,687

cifra muy aproximada á la que dá la esperiencia.

ÁCIDO ARSÉNICO.

§ 152. Este ácido se prepara fácilmente hirviendo el ácido arsenioso en ácido azoótico, y mejor aun en un esceso de agua régia. Efectivamente siendo insoluble el ácido arsenioso en el azoótico, y disolviéndose fácilmente en el clorídrico, se deja conocer la ventaja que presenta la sustitucion del agua régia (mezcla de los ácidos azoótico y clorídrico) por el ácido azoótico solo. Cuando la operacion está terminada, lo cual se conoce en que cesa el desprendimiento de los vapores rutilantes, se evapora el líquido hasta sequedad para eliminar los ácidos azóotico y clorídrico. Por último, se obtiene una masa blanca que se disuelve en el agua mas fácilmente que el ácido arsenioso y cuyas propiedades ácidas son mas pronunciadas. La disolucion acuosa del ácido arsénico dá por evaporacion gruesos cristales que constituyen un hidrato definido, el cual es mucho mas soluble que el ácido anhidro. El ácido arsénico es bastante menos estable que el ácido arsenioso: sometido á la destilacion, se descompone en ácido arsenioso que se sublima y en oxígeno que se desprende.

La composicion del ácido arsénico se puede establecer fácilmente determinando el peso de este ácido que puede dar un peso conocido de ácido arsenioso. Asi hallamos que el ácido arsénico está formado en cada 100 partes de

Arsénico	65,22
Oxígeno	34,78
	100,00

Lo cual corresponde á la fórmula

$$AsO^5.$$

COMBINACIONES DEL ARSÉNICO CON EL HIDRÓGENO.

§ 153. El hidrógeno forma dos combinaciones con el arsénico: la primera es gaseosa, y se la conoce con el nombre de *hidrógeno arseniado ó arsenicado*: su composicion es análoga á la del amoniaco. La segunda es sólida, de composicion desconocida y se denomina *hidruro dé arsénico.*

HIDRÓGENO ARSENIADO.

§ 154. El hidrógeno arseniado se prepara, bien sea tratando el arseniuro de cinc por el ácido sulfúrico diluido, ó bien el arseniuro de estaño por el ácido clorídrico concentrado. Se introduce el arseniuro en polvo en un matracito y se echa el ácido por un tubo en S: el desprendimiento de gas empieza en frio y se activa aplicando algunas áscuas debajo del matraz. El hidrógeno arseniado preparado de este modo jamás es puro, sino que siempre está mezclado con una porcion mas ó menos considerable de hidrógeno libre.

El hidrógeno arseniado es un veneno violento, tanto mas temible cuanto que su escaso olor no siempre permite reconocer su presencia á tiempo.

Es un gas incoloro, de olor nauseabundo particular. Su densidad es igual á 2,695: por consiguiente un litro de él pesa gr. 3,490. Se liquida bajo la presion ordinaria á la temperatura de — 30° poco mas ó menos.

El calor descompone el hidrógeno arseniado. Si se le hace atravesar por un tubo enrojecido, se separan los dos elementos que le constituyen, desprendiéndose el hidrógeno en estado gaseoso y depositándose el arsénico contra las paredes frias en forma de un anillo especular.

La electricidad le hace esperimentar una descomposicion semejante.

El hidrógeno arseniado se inflama cuando se le aproxima un cuerpo en ignicion, produciendo agua y arsénico libre que se deposita en gran parte sobre las paredes de la campana. En esta combustion imperfecta del hidrógeno arseniado se funda el principio del aparato de Marsh de que hablaremos mas adelante. Si el oxigeno se emplea en esceso, se produce á la vez agua y ácido arsenioso.

El cloro, el bromo y el yodo le descomponen del mismo modo que al hidrógeno fosforado gaseoso.

El azufre, el fósforo y un gran número de metales descomponen el hidrógeno arseniado bajo la influencia del calor: estos cuerpos se unen con el arsénico y dejan el hidrógeno en libertad.

El agua le disuelve en pequeña cantidad: abandonando por algun tiempo sobre la cuba hidro-neumática un frasco lleno de este gas, no tardan en cubrirse sus paredes de un depósito pardo de arseniuro de hidrógeno sólido. El hidrógeno arseniado no es absorvido por los álcalis: reduce muchas sales metálicas y principalmente las de plata. En este caso el hidrógeno y el arsénico se oxidan mientras que el metal reducido se precipita. Algunas veces se utiliza esta propiedad para reconocer el hidrógeno arseniado en las investigaciones de medicina legal.

El hidrógeno arseniado se analiza del mismo modo que el fosforado. Lo mismo que este se reconoce que está formado de

$$\left.\begin{array}{l}\frac{1}{4}\text{ volúmen de arsénico . . .}\\ +\ 1\frac{1}{2}\text{ volúmen de hidrógeno. .}\end{array}\right\} = 1\text{ volúmen de hidrógeno arseniado.}$$

En peso contiene

Arsénico.	96,14
Hidrógeno.	3,86
	100,00

Su composicion ponderal y su densidad conducen á la fórmula

$AsH^3 = 4$ volúmenes.

INVESTIGACION DEL ARSÉNICO EN LOS CASOS DE ENVENENAMIENTOS.

§ 155. Siendo el ácido arsenioso la sustancia que mas comunmente se usa para los envenenamientos, es natural que los químicos se hayan esforzado por cuantos medios han estado á su alcance, en buscar el modo de descubrir cantidades pequeñísimas de este compuesto. Vamos á hacer ver que mediante sencillísimos procedimientos se puede, en efecto, demostrar la presencia del ácido arsenioso en dósis infinitamente pequeñas.

Por lo comun se encuentra el ácido arsenioso ó bien en estado libre en las sustancias que han servido para perpetrar el crímen, ó bien en las materias vomitadas, en las cámaras, en los repliegues del estómago ó en el canal intestinal.

Si se consigue estraer, sea de las bebidas administradas, ó de los vómitos recojidos, un polvo blanco y pesado, fácilmente se podrá reconocer si es ácido arsenioso operando del modo siguiente:

Se pone una corta porcion de este polvo blanco perfectamente mezclado con polvo de carbon en un tubo de vidrio cerrado por una de sus estremidades á la que se aproximan algunas áscuas ó la lámpara de alcool, teniéndole bastante inclinado. El calor descompone el ácido arsenioso, y quedando á descubierto el arsénico viene á condensarse sobre las partes frias del tubo formando un anillo especular. Se comprobará que esta materia de color oscuro y aspecto metálico es arsénico cortando la estremidad cerrada del tubo y calentando el anillo: este se oxidará á espensas de la corriente del aire formando ácido arsenioso que se condensará mas allá en forma de polvo blanco cristalino. Se confirmará esta demostracion tratando el depósito oscuro ó el polvo blanco por el ácido clorídrico: uno y otro desaparecen en este reactivo produciendo un líquido que precipita en amarillo con el ácido sulfídrico dando origen al oropimente.

En algunas ocasiones y cuando las sospechas de un envenenamiento no tienen lugar hasta despues de enterrada la víctima, es preciso buscar el ácido arsenioso en los diversos órganos de la economía adonde ha podido penetrar por absorcion.

En este caso importa desembarazarse de la materia orgánica á la que está unido el veneno en corta cantidad, resultado que se consigue por diferentes métodos cuya descripcion nos alejaria mucho de nuestro objeto, y que todos tienden á destruir esta sustancia tan completamente como sea posible, y á reducir al estado de ácido arsénico el ácido arsenioso.

Terminadas estas operaciones, se procederá del modo siguiente para demostrar la existencia de cantidades pequeñísimas de sustancia arsenical.

§ 156. Si en vez del tubo de desprendimiento se coloca en el aparato que sirve para preparar el hidrógeno un tubo en ángulo recto adelgazado por su estremidad, y se enciende el gas, arde con una llama que alumbra poco: pero si se introducen algunas gotas de una disolucion de ácido arsenioso, la llama se alarga al momento, toma un color lívido y esparce humos blancos de ácido arsenioso. ¿Qué es lo que ha sucedido aquí? El hidrógeno naciente ha reducido el ácido arsenioso: tres moléculas de hidrógeno han ocupado el lugar de otras tres de oxígeno de este ácido, formando hidrógeno arseniado que se desprende con el esceso de hidrógeno.

Esta reaccion se concibe fácilmente por medio de la ecuacion

$$AsO^3+6H=3HO+AsH^3.$$

Si se aplasta la llama con un cuerpo frio, como por ejemplo, una salvilla de porcelana, se forma inmediatamente un depósito negro que por la análisis se vé que no es mas que arsénico metálico: para obtener una cantidad apreciable de él es preciso aplicar la salvilla á la parte interior de la llama, porque escaseando allí el oxígeno, se produce arsénico metálico en abundancia que procede á la vez

de la combustion del hidrógeno, del hidrógeno arseniado y de la descomposicion de este último por el calor.

Este procedimiento, que debemos á Marsh, no está absolutamente exento de causas de error, porque se desprenden del frasco globulitos líquidos arrastrados por la corriente gaseosa, los cuales dejan en la llama sulfato de cinc que se transforma en un oxisulfuro de este metal y materias orgánicas que abandonan un depósito de carbon.

Tales inconvenientes se evitan por medio de un aparato muy sencillo inventado por una comision de la Academia de Ciencias, de lo que le ha venido el nombre de *aparato de la Academia.*

Este aparato (fig. 34) no es mas que el anterior, al que se adapta un tubo ho-

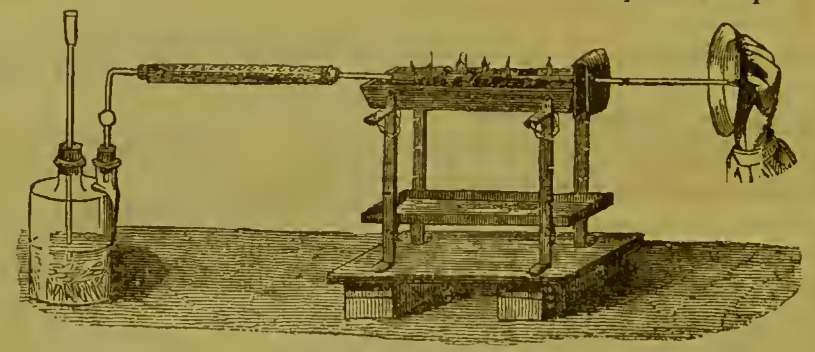


Figura 34.

rizontal lleno de amianto que tiene por objeto retener las gotitas arrastradas siempre por el gas en mas ó menos cantidad: á este tubo sigue otro de menor calibre que se calienta en un punto dado con algunas áscuas; entonces se descompone el hidrógeno arseniado de modo que quedando al descubierto el arsénico viene á depositarse en forma de un anillo especular hácia la estremidad del tubo.

Pero este depósito, lo mismo que el que se recoje en la salvilla de porcelana, podria muy bien ser antimonio, y desde luego se comprende la importancia de esta distincion en una análisis que tiene por objeto ilustrar á los tribunales acerca de un envenenamiento; porque el antimonio y sus sales son medicamentos que habrian podido usarse por la persona, cuya muerte se ha atribuido á un crímen. Asi es que con el objeto de reconocer la naturaleza de estas manchas se las trata con una corta cantidad de ácido azoótico, se sobresatura este con algunas gotas de amoniaco, y despues de evaporado hasta sequedad, se vuelve á tratar con una pequeña porcion de agua y se le añade una gota de nitrato de plata: en caso de que haya arsénico se formará un precipitado de color de ladrillo que será un arseniato de plata, mientras que si hubiese antimonio se orijinaria un precipitado blanco de antimoniato de plata.

Tambien se pueden usar los hipocloritos alcalinos en disolucion muy diluida, los cuales hacen desaparecer inmediatamente las manchas arsenicales, y solo obran muy lentamente sobre las de antimonio.

Por sencillos que sean estos métodos, es necesario para que la esperiencia sea capaz de llevar la conviccion al ánimo de los jueces, que los reactivos empleados se hayan ensayado préviamente con la mayor escrupulosidad para demostrar que no contienen el mas mínimo indicio de arsénico. Para ello se tomarán dos aparatos enteramente iguales y se introducirán en ambos reactivos idénticos: con el uno de ellos se operará sin mas preparacion, y con el otro añadiéndole el líquido que se supone contener la sustancia arsenical. Solo conduciéndose así, será posible que el perito pueda tener seguridad completa en el resultado y hacerla estensiva á los que lean la relacion ó informe pericial.

LECCION DUODECIMA.

AZUFRE.

Propiedades físicas.—Cristalizacion.—Dimorfismo.—Modificaciones que esperimenta el azufre por la accion del calor.—Azufre blando.—Anomalía que presenta el vapor de azufre.—Propiedades químicas del azufre.—Estraccion del azufre de las tierras impregnadas de él.—Azufre en bruto.—Su refinado.—Azufre en flor, en canuto.—Estraccion del azufre de las piritas.

AZUFRE.

§ 157. Para formarse una idea exacta de las propiedades del azufre es necesario compararle con el gas oxígeno. Dando desde ahora por sentado que estos dos cuerpos tienen la mas incontestable analogía, que en ocasion oportuna haremos resaltar mas de una vez en el curso de estas lecciones, observaremos que aun cuando el azufre es desconocido desde la mas remota antigüedad, y aunque la mayor parte de los fenómenos que presenta este cuerpo sean comparables á los que ofrece el oxígeno, no se habia sacado sin embargo ninguna deduccion filosófica de su estudio. Fácil es concebir este resultado, si se considera que el azufre no desempeña el importante papel que el oxígeno en la constitucion del aire, del agua, de los séres orgánicos y de la corteza sólida del globo. Pero dejando á un lado esta importancia del oxígeno, trataré de poner á la vista los puntos de semejanza que tiene con el azufre.

No me detendré mucho en las propiedades esteriores de este cuerpo: á la temperatura ordinaria es sólido, de color amarillo de limon, inodoro, insípido, sumamente friable y que por consiguiente puede pulverizarse fácilmente por percusion. Es además mal conductor del calórico, como puede demostrarse evidentemente con una esperiencia muy sencilla. Si se comprime en la mano un cilindro de azufre se le oye crujir diferentes veces y no tarda en romperse, lo cual es debido á la desigualdad con que se dilata. Tiene además la propiedad de electrizarse por frotacion, en lo cual se parece á las sustancias resinosas. En efecto, si se frota con un pedazo de lana, ó una piel de gato, se desarrolla la electricidad negativa en su superficie.

Su peso específico es algo variable: pero ensayándole en un azufre bien cristalizado, este peso es constante y es casi doble que el del agua.

§ 158. El azufre puede obtenerse cristalizado fácilmente en circunstancias convenientes. Se disuelve bien en ciertos líquidos y con particularidad en el sulfuro de carbon: y si se abandona la disolucion á la evaporacion espontánea, se van

formando poco á poco cristales regulares de un hermoso color amarillo y perfecta trasparencia, los cuales presentan la misma forma y aspecto que los del azufre nativo, á saber, un octaedro recto de base rombal perteneciente al cuarto sistema cristalino.

Siendo susceptible el azufre de fundirse á una temperatura baja, se le puede tambien obtener cristalizado por fusion decantándole cuando empieza á cuajarse su superficie. Para obtener una hermosa cristalizacion de azufre se introducen algunos quilógramos de él en un gran crisol ó en una cazuela y se calienta hasta fundir completamente toda la masa, abandonándola despues para que se enfrie lentamente. Luego que se ha formado en la superficie una costra como de uno á dos centímetros de espesor se agujerea con un hierro puntiagudo, y despues de levantarla se inclina la vasija volteándola para decantar, si es posible, todo el azufre que aun está líquido. Entonces se ve el interior de la vasija cruzado por agujas largas trasparentes de color ambarino y dotadas de cierta flexibilidad. Los cristales obtenidos de esta manera presentan la forma de un prisma oblicuo de base rombal que es la que corresponde al quinto sistema cristalino.

Hauy, fundador de la cristalografía, habia establecido por base de su sistema mineralógico que el mejor medio de reconocer un mineral era su forma cristalina. Pero el azufre echa por tierra completamente este sistema; porque como acabamos de ver, este cuerpo afecta dos formas distintas segun que cristaliza por fusion ó por disolucion; y además estas dos formas son incompatibles, es decir, que no se puede pasar de una á otra por procedimientos geométricos. Esta particular propiedad es lo que hoy se designa con el nombre de *dimorfismo*. Y bien; en el modo de cristalizar el azufre existe evidentemente una diferencia esencial muy fácil de apreciar. Este dimorfismo está en efecto determinado por las condiciones físicas bajo cuya influencia puede efectuarse la separacion del azufre en forma sólida. Así es que el azufre cristalizado por fusion y enfriado se solidifica hácia los 112°, mientras que el que se obtiene por disolucion y evaporacion espontánea lo verifica á la temperatura ordinaria. Pero es evidente que en tal caso la temperatura á que se opera la cristalizacion hace el principal papel; y lo que lo prueba es, que si se espone á la temperatura ordinaria azufre cristalizado á 112° se verá que los cristales que al principio son brillantes, trasparentes y flexibles, perderán poco á poco su trasparencia, volviéndose opacos y friables, disgregándose en una porcion de cristalitos que examinados al microscópio presentarán la misma forma que los del azufre obtenidos por disolucion y evaporacion espontánea. Si la esperiencia se hace á la inversa, esto es si se toma azufre cristalizado á la temperatura ordinaria y se espone á una temperatura insuficiente para fundirle, á 105° por ejemplo, se destruirá igualmente el equilibrio molecular, y los cristales transparentes antes, se volverán opacos, reduciéndose á una multitud de cristalitos de forma prismática.

§ 159. Aparte de esta propiedad que no deja de ser curiosa, el azufre presenta otras no menos interesantes. Relativamente al modo de conducirse bajo la influencia del calor ofrece fenómenos que no se habian observado en ninguna otra sustancia y que permiten esplicar en el dia ciertas particularidades que antes no se podian comprender. Si se calienta gradualmente azufre en un matracito, se le verá entrar en fusion hácia los 112° volviéndose muy líquido, trasparente, y presentando una fluidez comparable á la de un aceite fijo. Pero si se le calienta mas, en vez de adquirir mayor liquidez como lo hacen otras sustancias, se espesa acabando por tomar tal viscosidad que se puede volver hácia abajo el matraz sin que se desprenda de él: sin embargo no ha cambiado de naturaleza, porque si vuelve á bajar la temperatura á los 112° vuelve tambien á ponerse fluido como antes, fenómeno que puede reproducirse cuantas veces se quiera. Hácia los 250 grados es cuando tiene mayor viscosidad el azufre: si se aumenta esta temperatura adquiere fluidez poco á poco, y por último á los 440° hierve y se vola-

tiliza enteramente produciendo un vapor incoloro. La densidad de este vapor es muy grande, pues por esperiencia directa se ha encontrado ser 6,654, es decir, cerca de 6 1[2 veces mayor que la del aire.

Como cuando se hace actuar el azufre sobre una combinacion oxigenada se observa que hay que poner 200 partes de él en lugar de 100 de oxígeno para formar una combinacion del mismo órden, se ha deducido que se reemplazan estos dos cuerpos en esta proporcion, ó lo que es lo mismo que 16 partes de azufre son el equivalente de 8 de oxígeno partiendo de que el hidrógeno es la unidad. Si pasando despues á comparar el ácido sulfídrico con el agua, compuestos que bajo el punto de vista químico presentan las mas íntimas analogías, tratamos de deducir teóricamente la densidad del vapor de azufre, se halla el número 2,2: la esperiencia ha demostrado que lejos de ser asi es triple esta cantidad. Esta esperiencia ha conducido á desechar del sistema de la teoría atómica las ideas que se fundaban en la igualdad del número de las moléculas en volúmenes iguales de los diferentes gases.

§ 160. A hechos tan notables añadiremos otro no menos sorprendente. Echese en agua fria azufre calentado á una temperatura poco superior á su fusion, y siendo asi que está muy fluido se solidificará de repente, volviéndose friable y tomando el aspecto bajo el cual se le conoce. Pero si se le echa en el agua fria cuando se halla á una temperatura poco superior á la en que presenta su mayor viscosidad, produce una sustancia elástica análoga hasta cierto punto al cauchú y que se puede reducir fácilmente á hebras delgadas. Para que el fenómeno se verifique lo mejor posible es necesario que el azufre se vaya echando en el agua á chorro muy delgado. En este último caso no ha cambiado de naturaleza, porque abandonándole á sí mismo presenta al cabo de algunos dias todas las propiedades del azufre ordinario. Estas propiedades son tan estrañas que á primera vista parece imposible poder dar de ellas una esplicacion racional. Todos sabemos que el vidrio, el acero y otros muchos cuerpos adquieren tanta mayor dureza cuanto mayor es el temple que se les dá. El azufre por el contrario presenta una propiedad inversa precisamente.

La accion que ejerce el calor sobre el azufre ha inducido á algunos químicos y geómetras á considerar como causa de este fenómeno la fijacion de cierta cantidad de calor en combinacion con la misma sustancia: y á medida que se disipa este calor recobra el azufre sus propiedades primitivas. M. Regnault ha reproducido en estos últimos años esta ingeniosa hipótesis. En efecto, caliéntese el azufre á una temperatura de 90° á 95° en lugar de abandonarle á la ordinaria y fácilmente se podrá comprobar, si se coloca en el centro de la masa la bola de un termómetro, que la temperatura del azufre sube gradualmente hasta 112° y entonces vuelve á presentar todas sus propiedades primitivas.

§ 161. El azufre templado toma un color rojo que no tarda en perder; pero que le dura tanto mas tiempo cuanto mas próximo á su punto de ebulicion se haya templado: este color rojo se conserva algunas veces despues de una nueva fusion y aun cristalizacion. El azufre blando suele contener 40 por 100 de azufre no cristalizado, insoluble en el súlfuro de carbono: esta modificacion se puede obtener tratando el azufre blando por este último, disolvente ó haciendo actuar el ácido clorídrico sobre los hiposulfitos: calentado á 100° recobra la propiedad de cristalizar y vuelve á su estado de azufre comun.

Segun las últimas esperiencias de M. Brodie el azufre octaédrico y el prismático tienen diferente punto de fusion, siendo el del primero 114,5 y el del segundo 120°.

El azufre fundido sin esceder la temperatura de 115° permanece trasparente por mucho tiempo despues de solidificado, al paso que se vuelve opaco si pasa de dicho término. Cuando se le calienta á mas de 120° varía su punto de solidificacion descendiendo á 114°,5 y aun mas: esto esplica el punto de fusion de 110° á 112° que señalan á este cuerpo todos los tratados de química.

§ 162. Siendo el azufre insoluble en el agua se disuelve no obstante en pequeñísima proporcion en el alcool: el éter hirviendo disuelve algo mas y aun mejor los aceites volátiles. En general se disuelve bastante bien en las materias grasas ó betuminosas: pero el mejor de todos sus disolventes es sin contradiccion el súlfuro de carbono.

El azufre es un cuerpo combustible: arde al aire con llama azulada esparciendo un olor sofocante, en cuyo caso se combina con el oxígeno produciendo un compuesto gaseoso, el ácido sulfuroso.

La combustion es mas viva, si despues de encendido un punto cualquiera de él se introduce en una vasija llena de oxígeno.

Se une directamente con el hidrógeno aunque la combinacion se verifique con dificultad, por lo que cuando se quiere obtener este compuesto se emplean al intento medios indirectos. El carbon calentado al rojo arde en el vapor de azufre lo mismo que en el oxígeno, desapareciendo y transformándose en súlfuro de carbono. El azufre se une directamente con el cloro, el bromo y el yodo. Se combina con el fósforo siendo muy viva su accion, por lo que se deben tener las mayores precauciones cuando se desea obtener esta combinacion. Segun las respectivas proporciones de las materias empleadas se pueden obtener tres distintos compuestos que corresponden á los ácidos hipofosforoso, fosforoso y fosfórico.

Tambien se une con los metales; y algunos de ellos como el hierro y el cobre pueden arder en el vapor de azufre á la temperatura roja con tanta energía como en el oxígeno.

§ 163. El azufre nos viene de Sicilia en donde se encuentra en los terrenos volcánicos y en los mismos volcanes apagados, mezclado con una gran porcion de tierra. En los mismos puntos de que se estrae se le somete á una primera destilacion poco esmerada. Le calientan al efecto en grandes ollas de barro que comunican por medio de un tubo puesto en su parte superior con otras semejantes que conservan á la temperatura ordinaria: el azufre destila de unas á otras. Acostumbran poner muchas ollas en un mismo horno á que dan el nombre de *horno de galera*; pero en esta destilacion rápida es arrastrada por proyeccion gran porcion de tierra con el azufre, y por lo tanto se hace indispensable purificarle segunda vez en los puntos donde se consume.

En Marsella hay montada una fábrica en grande para esta purificacion y el procedimiento se reduce á introducir el azufre fundido en una caldera de fundicion que tiene la figura de una retorta: se calienta, el azufre se reduce á vapor y vá á condensarse en las paredes frias de una cámara de mampostería. Esta cámara tiene sus válvulas que permiten que salga el aire interior caliente y no dan entrada al esterior.

Si la destilacion marcha con tal rapidez que se sublimen en 24 horas 1800 quilógramos, se calientan lo bastante las paredes para que el azufre se funda y corra al suelo, desde donde por un conducto ó canal practicado al intento pasa á una caldera de la que le saca un obrero y le vacia en moldes de los ligeramente cónicos enfriados en una artesa: por este medio resulta el *azufre* llamado *en canutos*.

Pero si en las 24 horas solo destilan 300 quilógramos, encontrando el vapor una atmósfera, cuya temperatura es inferior á la de fusion de este cuerpo, se conserva adherido á las paredes en estado de polvo ténue que se recoje barriéndole, y se vende con el nombre de *flor de azufre*.

He dicho al principio que el azufre se introduce en estado líquido en la caldera: antiguamente se echaba sólido, pero con frecuencia se producian mezclas detonantes procedentes sin duda de la combinacion del aire calentado con el vapor de azufre y el gas hidrógeno sulfurado que resulta de la descomposicion de las materias orgánicas que encierra el azufre bruto: en el dia se funde el azufre en

una caldera de fundicion que se calienta á espensas del calor que se pierde del hogar. Al fundirse este azufre deja sedimentar en el fondo las materias térreas, y se traslada por decantacion á la caldera de donde ha de destilarse.

§ 164. A pesar del inmenso consumo del azufre no hay que temer que se agoten los terrenos sulfurosos: pero si por efecto de una guerra quedase paralizada su importacion en Francia, podria sacarse en abundancia de su propio suelo. El sulfato de cal que forma inmensas montañas contiene un 18 por 100. La pirita de hierro, *pirita marcial*, tan comun en ciertas localidades y cuya fórmula es FeS^2 contiene una cantidad considerable, cerca de 50 por 100, que no puede abandonar completamente porque con el calor se transforma en pirita magnética que tambien tiene azufre; pero por lo menos abandona de 15 á 20 por 100. La ecuacion siguiente esplica esta reeccion :

$$3FeS^2 = Fe^3S^4 + S_2.$$

Este modo de estraccion del azufre trae á la memoria la preparacion del oxígeno por medio de la destilacion del peróxido de manganeso, que tampoco dá mas que una tercera parte del oxígeno que contiene, dejando un resíduo Mn^3O^4 análogo á la pirita magnética Fe^3S^4.

Dartigues habia introducido en Francia este modo de preparacion usado hace mucho tiempo en Sajonia y en Bohemia. La destilacion se verifica por lo comun en tubos de barro refractario ó de fundicion, empotrados en hornos de galera. El azufre se condensa en un recipiente de fundicion cubierto con láminas de plomo. El resíduo se utiliza tambien, porque abandonado al aire se oxida y se transforma en sulfato de hierro que se emplea en la industria.

El azufre tiene multitud de aplicaciones en las artes, ya libre, ya combinado.

Libre, sirve para fabricar pajuelas, para sacar molduras y otros modelos: y es además uno de los componentes de la pólvora.

Combinado con el oxígeno dá dos productos importantes: el ácido sulfuroso y el sulfúrico.

LECCION DECIMATERCERA.

ÁCIDO SULFUROSO.—ÁCIDO SULFÚRICO ANHIDRO.

Preparacion del ácido sulfuroso por la oxidacion del azufre, por la reduccion parcial del ácido sulfúrico.—Propiedades físicas del ácido sulfuroso.—Liquidacion de este gas.—Propiedades químicas.—Accion del oxígeno, del hidrógeno, del carbon, del cloro, etc.—Accion del agua.—Disolucion del ácido sulfuroso.—Combinaciones de este ácido con el agua.—Su composicion.—Diversos modos de preparar el ácido ulfúrico anhidro: 1.° por la combinacion directa de los gases sulfuroso y oxígeno secos, bajo la influencia de la esponja de platino: 2.° por la destilacion bien conducida del ácido sulfúrico de Nordhausen: 3.° por la del bisulfato de sosa anhidro.—Propiedades del ácido sulfúrico anhidro.

ÁCIDO SULFUROSO.

§ 165. Calentado el azufre en el aire ó en el oxígeno puro, arde con llama azul pálida y desaparece enteramente transformándose en ácido sulfuroso mezclado con algunos indicios del sulfúrico. Este procedimiento muy sencillo y cómodo cuando se trata de preparar grandes cantidades de ácido sulfuroso para los usos industriales, no se puede emplear en los laboratorios para preparar este gas.

El ácido sulfuroso puede obtenerse por diversos métodos que vamos á describir sucesivamente.

El primero se reduce á calentar en una retorta de barro una parte de flor de azufre con cuatro ó 5 de peróxido de manganeso sutilmente pulverizado. El oxígeno del peróxido de manganeso oxida una parte del azufre formando ácido sulfuroso, mientras que el metal se combina con la otra produciendo un sulfuro. La reaccion se esplica por la ecuacion:

$$2S+MnO^2=MnS+SO^2.$$

§ 166. En vez de oxidar el azufre se prefiere generalmente desoxidar el ácido sulfúrico parcialmente.

En efecto, el precio del ácido sulfúrico en las artes es barato; y como este producto tiende á fraccionarse con la sola influencia del calor en oxígeno y ácido sulfuroso, se deja conocer que bastará hacer actuar sobre él un cuerpo ávido de oxígeno para que apoderándose de una porcion de este gas deje en libertad al ácido sulfuroso.

Ciertos metales son muy á propósito para esta preparacion. Supongamos, por ejemplo, que se tome mercurio, tendremos

$$2(SO^3HO)+Hg=SO^3,HgO+SO^2+2HO.$$

Es necesario hacer atravesar el gas por un frasco de locion á fin de que retenga el ácido sulfúrico que podria ser arrastrado durante la reaccion. Tambien se debe procurar no emplear un metal capaz de descomponer el agua bajo la influencia del ácido sulfúrico; porque en este caso se desprenderian á la vez ácido sulfuroso é hidrógeno, resultando por consiguiente un producto impuro.

Se pueden sustituir al mercurio las torneaduras de cobre, lo cual hace que la operacion sea mas económica aunque mas difícil de conducir. En este último caso deben apartarse las áscuas desde el momento en que el gas comienza á despren-

derse, sin lo cual la masa se hincharia de tal manera que podria subir parte del líquido y de las torneaduras de cobre al tubo de desprendimiento. En cuanto esta reaccion viva que se manifiesta al principio ha pasado, puede conducirse la operacion con la mayor regularidad.

La reaccion se esplica lo mismo que con el mercurio.

$$2(SO^2,HO)+Cu=SO^3,CuO+SO^2+2HO.$$

§ 167. Los metales no son los únicos cuerpos capaces de operar la desoxidacion del ácido sulfúrico, sino que pueden emplearse en este uso algunos metaloides de poco precio, como por ejemplo el carbono, en cuyo caso se forma ácido sulfuroso y ácido carbónico que se desprenden simultáneamente. La reaccion se esplica por medio de la ecuacion:

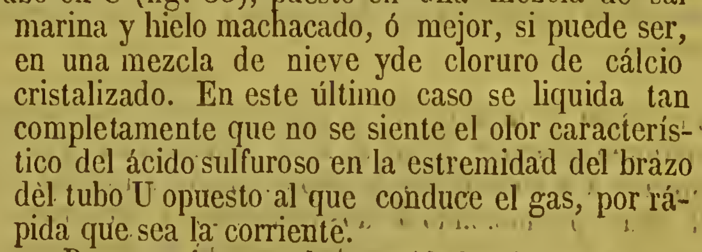
$$2SO^3+C=2SO^2+CO^2.$$

La mezcla del ácido sulfuroso con el ácido carbónico no tiene ningun inconveniente cuando quiere obtenerse ácido sulfuroso en disolucion en el agua, ó cuando se destina á la preparacion de los sulfitos; porque el agua saturada de ácido sulfuroso no puede disolver el ácido carbónico, y el ácido sulfuroso en esceso espulsa el ácido carbónico de los carbonatos.

Se vé pues, por lo que acabamos de decir, que siempre que se quiera obtener ácido sulfuroso en forma de gas en completo estado de pureza, será necesario que obren sobre el ácido sulfúrico cuerpos incapaces de producir al mismo tiempo sustancias gaseosas.

§ 168. El ácido sulfuroso es un gas incoloro. Su olor picante y sofocante es bien conocido porque es el que exhala una pajuela encendida. Cuando se respira aunque sea mezclado con bastante aire escita la tos y sofoca. Su densidad es igual á 2,234; por consiguiente un litro de este gas pesa gr. 2,885. El equivalente del ácido sulfuroso referido al hidrógeno está representado por 32. Hace pasar la tintura de tornasol al color rojo claro y la decolora en seguida.

§ 169. El gas sulfuroso se liquida bajo la presion ordinaria de la atmósfera á la temperatura de —10 á —12°. No hay cosa mas fácil que procurarse el ácido sulfuroso líquido en los laboratorios. Para ello basta hacer pasar el gas desecado cuidadosamente por un tubo en U (fig. 35), puesto en una mezcla de sal



marina y hielo machacado, ó mejor, si puede ser, en una mezcla de nieve y de cloruro de cálcio cristalizado. En este último caso se liquida tan completamente que no se siente el olor característico del ácido sulfuroso en la estremidad del brazo del tubo U opuesto al que conduce el gas, por rápida que sea la corriente.



Figura 35.

Para recojer grandes cantidades de este líquido se practica generalmente en la parte inferior del tubo en U una abertura á la que se adapta otro tubo de pequeño diámetro que se ajusta con un tapon á un matraz ó á un balon: en este depósito se va reuniendo el líquido á medida que se produce: la operacion se suspende cuando se han llenado los dos tercios ó tres cuartos de la vasija. Si el cuello del balon se ha estirado préviamente á la lámpara en uno de sus puntos, será fácil conservar el ácido liquidado el tiempo que se quiera haciendo actuar la llama del soplete sobre la parte angostada del tubo á fin de cerrarle completamente.

El ácido sulfuroso liquidado es incoloro y muy movible, su densidad 142. Al volverse otra vez

gaseoso produce un considerable descenso de temperatura. Si se echa, por ejemplo, ácido sulfuroso líquido sobre la bola de un termómetro rodeado de algodon, el frio que se produce es suficiente para conjelar el mercurio. Empleado un termómetro de alcool para hacer esta esperiencia es fácil cerciorarse de que el descenso de temperatura puede llegar hasta —57° en el aire. Operando en el vacío en presencia de sustancias alcalinas destinadas á absorver los vapores de ácido sulfuroso á medida que se producen, se puede obtener un frio de —68°. A la temperatura de —76° se solidifica.

Como todos los gases que á la temperatura ordinaria están muy cerca de su punto de liquidacion, el ácido sulfuroso se aparta sensiblemente de la ley de Mariotte, no siguiéndola mas que á temperaturas mucho mayores que las de la atmósfera.

§ 170. La descomposicion del ácido sulfuroso no se verifica á un calor muy intenso, resultado que era fácil de preveer pudiéndose efectuar la combinacion de los dos elementos que le constituyen á las temperaturas mas elevadas. El ácido sulfuroso y el oxígeno bien secos no tienen accion uno sobre otro, ya se opere á la temperatura ordinaria ó se haga intervenir el calor; si en este último caso se pone musgo de platino en el trayecto de los gases se verifica inmediatamente su combinacion y se obtiene ácido sulfúrico anhidro.

El hidrógeno no ejerce accion en frio sobre el gas sulfuroso: á la temperatura roja le descompone formáudose agua y un depósito de azufre. Para verificar esta esperiencia basta hacer pasar una corriente de estos dos gases por un tubo de porcelana hecho áscua.

El carbon tambien descompone el ácido sulfuroso con auxilio del calor: se produce sulfuro de carbono y óxido de carbono, ó ácido carbónico segun que la temperatura es mas ó menos elevada.

El ácido sulfuroso y el cloro no ejercen accion uno sobre otro, bien sea que la mezcla esté en un sitio oscuro ó abandonada á la luz difusa: pero si se espone al sol se combinan ambos gases produciendo un líquido de olor sofocante, cuya densidad es 1,66, y que hierve á 77°. El compuesto que resulta de la union de volúmenes iguales de los dos gases y cuya composicion está representada por la fórmula

$$SO^2Cl$$

ha recibido el nombre de *ácido clorosulfúrico*: la densidad de su vapor hallada esperimentalmente igual á 4,66, demuestra que la fórmula precedente corresponde á 4 volúmenes de vapor. Este compuesto se destruye bajo la influencia del agua produciendo ácidos clorídrico y sulfúrico. Se puede obtener el mismo resultado directamente haciendo actuar el cloro sobre una disolucion de gas sulfuroso.

Haciendo pasar una corriente de ácido sulfuroso bien séco por una disolucion de yodo en espíritu de madera, se obtiene un líquido pardo muy denso que descompone el agua como el anterior, y es el ácido yodosulfúrico

$$SO^2I.$$

Los metales fácilmente oxidables como el cinc y el hierro no ejercen accion en frio sobre el gas sulfuroso seco: le descomponen á una temperatura elevada formando sulfuros y óxidos.

§ 171. El agua disuelve cerca de 50 veces su volúmen de ácido sulfuroso. Para preparar esta disolucion de un modo económico se espone el ácido sulfúrico concentrado á la accion del carbon ó de virutas de madera y se calienta con algunas áscuas: el ácido carbónico y el óxido de carbono no pueden perjudicar al resultado, segun lo que acabamos de decir.

El gas se recibe en agua recien hervida y todavia tibia dispuesta de antemano en frascos de Woulf, y se continúa la operacion hasta la saturacion completa. Para conservar esta disolucion es preciso ponerla en frascos tapados vuel-

tos boca abajo y sumerjido el cuello en mercurio, sin cuya precaucion se alteraria con la mayor rapidez por razon de la afinidad que tiene el ácido sulfuroso para con el oxígeno cuando estos gases se hallan en presencia del agua. Entonces se produce ácido sulfúrico, cuya formacion es fácil demostrar añadiendo al líquido algunas gotas de una disolucion de sal barítica, la cual producirá un precipitado blanco mas ó menos abundante de sulfato de barita; al paso que si el ácido sulfuroso es puro, el líquido no se enturbiará absolutamente.

El ácido sulfuroso forma con el agua muchas combinaciones definidas. Hace unos 25 años que M. de la Rive observó que si se hace llegar á una campana rodeada de una mezcla de hielo y de sal una corriente de gas sulfuroso húmedo se depositan sobre sus paredes cristales incoloros y laminares á los que señaló por fórmula

$$SO^2+14HO.$$

Posteriormente M. Isidoro Pierre enfriando á —6° una disolucion saturada de ácido sulfuroso por la que hacia pasar una corriente de este gas, vió que la cabo de algun tiempo se formaban multitud de cristales trasparentes unidos unos á otros y que ofrecian el aspecto del nitro. Estos cristales constituyen un nuevo hidrato de ácido sulfuroso cuya composicion se espresa por la fórmula

$$SO^2+9HO.$$

Finalmente, por su parte, M. Dopping ha visto separarse de una disolucion saturada de ácido sulfuroso enfriada á 0° poco mas ó menos, cristales que presentan la forma de cubos aglomerados cuya composicion se representa por la fórmula muy sencilla

$$SO^2HO.$$

§ 172. El ácido sulfuroso líquido y el ácido hipoazoótico introducidos en un tubo cerrado obran gradualmente uno sobre otro obteniéndose por último cristales incoloros y el líquido que los baña es azul oscuro y goza de bastante movilidad. Este líquido es ácido azooso: los cristales tienen una composicion que corresponde á la fórmula

$$S^2AzO^9.$$

y su formacion se esplica por esta ecuacion

$$2SO^2+2AzO^4=AzO^3+S^2AzO^9.$$

Tendremos ocasion de volver á tratar de estos cristales en la próxima leccion al hablar de la fabricacion del ácido sulfúrico tal cual se practica en las artes.

Bajo la influencia de la potasa el gas sulfuroso se combina con el bióxido de azoe á una baja temperatura formando un producto bien definido cristalizable cuyo descubrimiento se debe á Mr. Pelouze, el cual le ha denominado *nitro-sulfato de potasa.* Esta sal se descompone calentándola, dá por resíduo sulfato de potasa y deja desprender protóxido de azoe puro.

§ 173. Por medio de la síntesis puede establecerse fácilmente la composicion del gas sulfuroso: basta en efecto colocar en el centro de un balon lleno de oxígeno puro y seco, vuelto boca abajo con el cuello dentro de mercurio un fragmento de azufre y encenderle con un espejo ustorio. El azufre se quema y desaparece gradualmente transformándose en ácido sulfuroso, siendo fácil convencerse de que el gas no ha cambiado sensiblemente de volúmen: de donde necesariamente se deduce que el ácido sulfuroso contiene su volúmen de oxígeno.

Por lo tanto, si de la densidad del ácido sulfuroso .	2,234
se resta la del oxígeno	1,106
queda.	1,128

número muy próximo á 1,108 que representa $\frac{1}{6}$ de la densidad del vapor de azufre.

Se deducirá, pues, de esta esperiencia que

1 vol. de ácido sulfuroso = 1 vol. oxígeno + $\frac{1}{6}$ vol. de vapor de azufre.

En peso, contiene el ácido sulfuroso:

Azufre.	50
Oxígeno.	50
	100

ó lo que es lo mismo:

Azufre.	16
Oxígeno.	16
	32

Luego representando 16 el equivalente del azufre y 8 el del oxígeno puede deducirse de esta esperiencia que un equivalente de ácido sulfuroso contiene 1 de azufre y 2 de oxígeno. La composicion del ácido sulfuroso estará, pues, representada por la fórmula:

$$SO^2.$$

§ 174. El ácido sulfuroso tiene la propiedad de decolorar un gran número de materias colorantes de orígen orgánico. Los pétalos de rosas ó de violetas sumerjidos en el ácido sulfuroso gaseoso ó disuelto pierden su color al momento. Sin embargo, este color no se destruye como sucede con el cloro, sino que únicamente queda encubierto, y la prueba es que poniendo los pétalos decolorados en un agua débilmente alcalina se observan las modificaciones de color que esperimenta la misma materia colorante.

En las artes se saca partido de esta propiedad para blanquear las telas de naturaleza animal, como son las de lana y de seda. Tambien se usa este ácido con buen éxito para el tratamiento de las enfermedades cutáneas.

ÁCIDO SULFÚRICO ANHIDRO.

§ 175. El ácido sulfúrico como los ácidos azoótico y fosfórico, puede obtenerse bajo dos formas distintas, en estado anhidro ó hidratado; empezaremos por describir las propiedades del ácido anhidro.

El ácido sulfúrico anhidro puede obtenerse directamente como hemos dicho antes, § 170, haciendo atravesar una mezcla de ácido sulfuroso y oxígeno desecados por un tubo de vidrio que contenga musgo de platino, cuya temperatura se eleva á 200 ó 300°.

El platino en esta circunstancia como en el caso de la combinacion del oxígeno y el hidrógeno obra por su sola presencia. Puede recojerse el ácido producido así, haciendo llegar los vapores á un tubo en U sumerjido en una mezcla de hielo y de sal.

Este ácido puede obtenerse mas fácilmente sometiendo á una destilacion bien conducida el ácido conocido en las artes con el nombre de ácido sulfúrico fumante de Sajonia ó de Nordhausen.

En efecto, este producto no es mas que una disolucion de ácido anhidro en el ácido hidratado, y como que el ácido anhidro hierve á 30° mientras que el hidratado hierve á 325°, se comprende que puede efectuarse fácilmente la separacion de estos cuerpos por medio de la destilacion.

Para separar el ácido anhidro se introduce el ácido de Nordhausen en una retorta de vidrio que se calienta muy ligeramente; el ácido anhidro se des-

prende en forma de humos densos que se condensan en un matraz enfriado convenientemente, en agujas largas y blancas semejantes al amianto. Para conservar este ácido basta cerrar el matraz á la lámpara.

Por último puede prepararse el ácido sulfúrico anhidro sometiendo el bisulfato de sosa anhidro $2(SO^3)NaO$ á la accion de una temperatura insuficiente para descomponer dicho ácido. Este bisulfato puede obtenerse fácilmente haciendo actuar un esceso de ácido sulfúrico concentrado sobre el sulfato de sosa del comercio privado de su agua de cristalizacion y calentando despues gradualmente la mezcla hasta el rojo. La materia se hincha y dá un líquido claro que vaciado en láminas constituye el sulfato anhidro.

Para sacar de él el ácido anhidro basta introducir esta materia en una retorta y calentarla á una temperatura superior al rojo, en cuyo caso se descompone en ácido sulfúrico anhidro que puede recojerse en un recipiente frio, mientras que se obtiene por resíduo sulfato de sosa anhidro que puede servir para la preparacion de una nueva dósis de bisulfato.

§ 178. Preparado así el ácido sulfúrico anhidro es sólido á la temperatura ordinaria, se funde á 25° y hierve á 30 y 35°. Su densidad es 1,97. Los vapores que son muy densos é incoloros esparcen un humo denso, lo cual depende de la combinacion de este ácido con el vapor de agua contenido en la atmósfera y por consiguiente de la formacion de un compuesto cuya tension es menor que la del agua pura.

La densidad del vapor del ácido sulfúrico anhidro se ha hallado por esperiencias directas que es 2,763 lo que corresponde á 2 volúmenes de vapor. En efecto

Añadiendo á $\frac{1}{3}$ de volúmen de vapor de azufre. .	= 2,206
3 veces la densidad del oxígeno	= 3,317
Se obtiene el número	5,523
Este dividido por dos, dá.	2,7615

que como se vé concuerda perfectamente con el resultado de la esperiencia.

LECCION DECIMACUARTA.

ÁCIDO SULFÚRICO HIDRATADO.—ÁCIDO HIPOSULFÚRICO.

Preparacion y propiedades del ácido sulfúrico de Nordhausen.—Acido sulfúrico monohidratado.—Propiedades.—Destilacion.—Accion del agua.—Exámen de diversos hidratos de ácido sulfúrico.—Composicion del ácido sulfúrico.—Reacciones en que está fundada la preparacion del ácido sulfúrico hidratado.—Fabricacion de este ácido en las artes.—Preparacion y propiedades del ácido hiposulfúrico.

ÁCIDO SULFÚRICO HIDRATADO.

En el comercio se encuentra con el nombre de ácido sulfúrico fumante ó de *ácido de Nordhausen* un producto que como anteriormente hemos dicho, § 175, sirve para la preparacion del ácido sulfúrico anhidro. Este ácido que no es mas que una mezcla de ácido anhidro y del monohidratado tiene la propiedad de disolver el índigo con mas facilidad que el ácido sulfúrico en su máximum de concentracion. Se usa con preferencia á este último para efectúar la disolucion de dicha materia colorante, que es la única aplicacion de este producto del que anualmente se preparan cerca de 30,000 quilógramos.

La preparacion del ácido fumante se verifica destilando el sulfato de protóxido de hierro desecado, sustancia que se obtiene en abundancia tostando la pirita de hierro. El sulfato de hierro cristalizado, tal como se encuentra en el comercio, contiene 7 equivalentes de agua y su composicion se espresa por la fórmula:

$$SO^3,FeO+7HO.$$

Bajo la influencia de una elevacion de temperatura algo considerable pierde fácilmente 6 equivalentes de agua; á una temperatura mayor se le priva de un séptimo que contiene por lo comun. Por lo tanto se concibe que puede verificarse fácilmente la deshidratacion completa del sulfato de hierro, operando sobre una pequeña cantidad de materia, y que no sucede lo mismo cuando se opera sobre una masa algo mas considerable, porque las partes centrales pueden retener cierta proporcion de agua mientras que las que están directamente en contacto con las paredes se calientan bastante para que la misma sal se descomponga. Si se introduce esta sustancia desecada en lo posible en retortas de barro, cuya temperatura se eleva al rojo sombra, se descompone dejando desprender ácido sulfuroso, al mismo tiempo que se obtiene por resíduo sulfato básico de sesquióxido de hierro. La reaccion se esplica por medio de la ecuacion:

$$2(SO^3FeO)=SO^2+SO^3Fe^2O^3.$$

Si se eleva mas la temperatura, el sulfato básico se descompone á su vez,

dejando desprender ácido sulfúrico anhidro y dando por resíduo sesquióxido de hierro bajo la forma de un polvo pardo rojizo, conocido con el nombre de *colcotar*.

Si el sulfato de hierro estuviese completamente desecado no desprenderia mas que ácido anhidro; pero como es difícil obtener este resultado, desprende siempre ácido sulfúrico hidratado. Estos vapores se hacen pasar á las vasijas que contienen ya ácido sulfúrico monohidratado (Fig. 36.) que les disuelve, dando

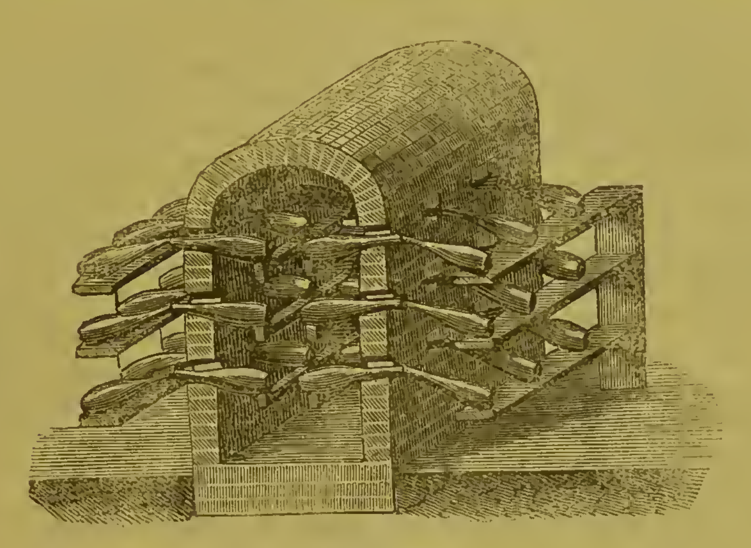


Figura 36.

orígen al producto designado con el nombre de *ácido sulfúrico fumante*. Este último es mas denso que el ácido sulfúrico comun y disuelve algunos cuerpos que no podria disolver el ácido comun, lo cual depende del ácido anhidro que contiene.

§ 178. De todas las combinaciones que el ácido sulfúrico forma con el agua, la mas importante es sin contradiccion, la que resulta de la union de un equivalente de ácido anhidro y otro de agua y que se designa con el nombre de *ácido sulfúrico monohidratado*. Es un líquido de consistencia oleoginosa, propiedad que fué causa de que los antiguos químicos le dieran el nombre de *aceite de vitriolo*, porque se obtenia entonces de la destilacion de los sulfatos á los que se aplicaba el nombre general de *vitriolos*. A la temperatura de 15° su densidad es de 1,848. Hierve á 325° bajo la presion normal de la atmósfera. La tension de su vapor es nula á la temperatura ordinaria aun en el vacío, lo cual se demuestra mediante una esperiencia muy sencilla. Si se abandonan por espacio de muchos dias debajo del recipiente de la máquina neumática dos cápsulas, la una con ácido sulfúrico y otra con cloruro de bario ó azoato de barita, se hallará que una y otra quedan perfectamente trasparentes; lo que no sucederia si el ácido hubiera desprendido vapores. Se conjela á —35 grados.

El ácido sulfúrico monohidratado en razon de la alta temperatura á que se reduce á vapor es capaz de desalojar de sus combinaciones salinas un gran número de ácidos mas volátiles que él. Ya hemos utilizado esta propiedad para la preparacion del ácido azoótico, § 103. A su vez el ácido fosfórico le desaloja en razon de su mayor fijeza. El ácido sulfúrico monohidratado es uno de los ácidos mas enérgicos que se conocen, asi es que enrojece fuertemente la tintura de tornasol, aun cuando esté diluido en un volúmen de agua 1000 veces mayor que el suyo.

Aunque el ácido sulfúrico hierve á una temperatura no muy elevada, su destilacion es muy difícil de conducir. En efecto, si se trata de destilarle en una retorta de vidrio como se hace con los demás líquidos, produce violentos sacudimientos ó saltos que bien pronto pueden romperla; pero este inconveniente

desaparece poniendo en la retorta algunos hilos de un metal inatacable por el ácido sulfúrico, por ejemplo el platino, porque las burbujas de vapor no se desprenden entonces de las paredes inferiores del vaso destilatorio, sino de las estremidades de los hilos metálicos. Es tambien preferible hacer la destilacion calentando lateralmente la retorta; para ello se emplea una rejilla anular formada de dos cubiertas concéntricas: se pone la retorta en medio y se rodea de áscuas que hacen que se eleve igualmente la temperatura en todas las capas del líquido.

Es fácil esplicar los saltos que se producen en esta destilacion: en efecto, cuando se calienta el ácido en una vasija de vidrio por su parte inferior, es preciso para que se forme una burbuja que se rompa en la superficie, que haya adquirido una fuerza elástica bastante considerable para poder no solamente levantar la columna de líquido que sobre ella pesa, sino vencer la poderosa adherencia del ácido para con la vasija: por lo tanto, la temperatura puede elevarse hasta 340° sin que se produzca ebulicion, pero despues que se ha formado una burbuja se producen otra porcion que van aumentando hasta desprender una gran cantidad de vapor que levanta la vasija y produce los saltos.

§ 179. El ácido sulfúrico es sumamente ávido de agua, asi es que la combinacion de ambos cuerpos desarrolla una gran cantidad de calor. Cuando se hace caer agua gota á gota en una vasija llena de este ácido, el centro de cada gota, que es agua sensiblemente pura, llega á adquirir una temperatura muy elevada y se forman burbujas de vapor que al estallar pueden despedir el ácido en todos sentidos; asi es que para mezclar estos dos cuerpos sin peligro es preciso echar el ácido en el agua formando un chorrito y ajitar continuamente el líquido.

Mezclado con hielo machacado puede producir una elevacion ó un descenso de temperatura segun las proporciones de la mezcla. Este hecho es fácil de comprender si se recuerda que el hielo absorve calor para derretirse, y que desprende calor por la combinacion del ácido sulfúrico con el agua. Por la accion del ácido el hielo se liquida muy rápidamente: si está en pequeña cantidad, la accion química predominará sobre el fenómeno físico; habrá mas calor producido que absorbido, y por lo tanto veremos por medio del termómetro una elevacion muy notable de temperatura: si por el contrario la cantidad de hielo empleado es considerable relativamente á la proporcion de ácido sulfúrico, dominará la accion física y producirá un notable descenso de temperatura.

Empleando 4 partes de ácido sulfúrico concentrado para una parte de hielo, la temperatura puede elevarse hasta 90° ó 100°. Empleando proporciones inversas, es decir, 3 de hielo para una de ácido, la temperatura puede descender hasta —15 á —20 grados.

La combinacion resultante de la union de una molécula de ácido sulfúrico y otra de agua, no es la única combinacion de proporciones definidas que pueden formar estos cuerpos; en efecto, si se añade al ácido sulfúrico monohidratado un peso de agua precisamente igual al que contiene, se produce una sustancia que se conjela á la temperatura de 0, dando orígen á cristales de gran volúmen y perfectamente regulares que subsisten aun á la temperatura de +7 ó +8 grados. Frecuentemente se observan estos cristales en los laboratorios en frascos que contienen ácido sulfúrico espuesto por algun tiempo al contacto del aire cuando la temperatura es próximamente de 0 grados.

La propiedad que posee este segundo hidrato de cristalizar á una temperatura algo mayor que 0° mientras que el primero no se solidifica sino á —35° ó —40° hace que sea un compuesto perfectamente definido. Sin embargo, este cuerpo no hierve como el precedente á una temperatura fija, y si se trata de destilarle se observa que pierde la mitad de su agua y que pasa al estado de ácido sulfúrico monohidratado.

Además de estas dos combinaciones existe una tercera, cuya existencia está fundada en caractéres no tan bien definidos como los precedentes. Cuando se añade agua al ácido sulfúrico concentrado es fácil demostrar que el volúmen de la mezcla es siempre menor que la suma de los volúmenes de los cuerpos mezclados; representando por V el volúmen de la mezcla, por v y v' los volúmenes del agua y ácido empleados, se observa que la fraccion $\frac{V}{v+v'}$, adquiere el menor valor posible cuando el peso del agua añadida es doble del que contiene el ácido monohidratado. Esta particularidad ha conducido á los químicos á admitir la existencia de una tercera combinacion definida de ácido sulfúrico y agua. Si se añade agua á este último compuesto se desarrolla una cantidad de calor muy notable, lo cual demuestra la formacion de nuevas combinaciones; pero aquí nos faltan los caractéres definidos para apreciar su naturaleza. Por lo lo tanto, si para el físico existen multitud de compuestos definidos de ácido sulfúrico y agua, solo existen realmente tres para el químico.

§ 180. Es muy importante conocer las proporciones de ácido real y de agua contenidas en una mezcla, cuya densidad puede fácilmente determinarse por medio del areométro. La tabla siguiente que M. Bineau ha formado con el mayor cuidado dá á conocer la composicion de los ácidos sulfúricos acuosos, referidos tanto al ácido monohidratado como al anhidro.

GRADO DEL AREÓMETRO.	DENSIDAD.	SIENDO LA TEMPERATURA DE 0°		SIENDO LA TEMPERATURA DE 15°	
		Acido monohidratado por 100.	Acido anhidro por 100.	Acido monohidratado por 100.	Acido anhidro por 100.
0					
5,0	1,360	5,1	4,2	5,4	4,5
10,0	1,075	10,5	8,4	10,9	8,9
15,0	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20,0	1,161	21,2	17,3	22.4	18,3
25,0	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30,0	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33,0	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35,0	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36,0	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37,0	1,345	48,1	35,2	44,3	39,2
38,0	1,357	44,5	36,3	45,5	32,2
39,0	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40,0	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41,0	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42,0	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43,0	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44,0	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45,0	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46,0	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47,0	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48,0	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49,0	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0
50,0	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51,0	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52,0	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53,0	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6

GRADO DEL AREÓMETRO.	DENSIDAD.	SIENDO LA TEMPERATURA DE 0°: Acido monohidratado por 100.	SIENDO LA TEMPERATURA DE 0°: Acido anhidro por 100.	SIENDO LA TEMPERATURA DE 15°: Acido monohidratato por 100	SIENDO LA TEMPERATURA DE 15°: Acido anhidro por 100.
54,0	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55,0	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56,0	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57,0	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58,0	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59,0	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60,0	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61,0	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62,0	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63,0	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64,0	1,796	84,7	69,0	86,3	70,4
65,0	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
65,5	1,830	89,1	71,2	91,8	74,9
65,8	1,837	90,4	73,8	94,5	77,1
66,0	1,842	91,5	74,5	100,0	81,6
66,2	1,846	92,5	75,5	»	»
66,4	1,852	93,0	77,5	»	»
66,6	1,857	100,0	81,6	»	»

§ 181. La composicion del ácido sulfúrico puede fijarse por medio de ciertos métodos que vamos á dar á conocer.

Supongamos que se introduzca en un matracito de ensayador un peso determinado de azufre muy puro, *p* por ejemplo, al que se añade un esceso de ácido azótico en su máximum de concentracion. Si se calienta esta mezcla con algunas áscuas, la proporcion de azufre disminuye gradualmente y este cuerpo acaba por desaparecer completamente al cabo de bastante tiempo. Cuando se ha verificado asi se hierve por algun tiempo el líquido para desalojar el esceso de ácido azótico y una parte del agua. Si por otra, se añade al ácido del matraz un peso *P* de protóxido de plomo anhidro pesado con mucha exactitud, se formará sulfato de plomo mezclado con un esceso de agua: calentando la mezcla hasta algo mas de 100° é inyectando aire por un tubo adaptado á la estremidad del cañon de un fuelle, se obtiene sulfato de plomo anhidro, mezclado con un esceso de óxido de plomo.

Si del peso de esta mezcla π restamos el óxido de plomo empleado *P*, la diferencia (π=P) representará el peso del ácido sulfúrico real formado y por consiguiente (π— (P+p)) representará el peso del oxígeno contenido en el ácido. Conociendo, pues, por un lado el peso del oxígeno y por otro el del azufre contenido en un peso dado de ácido sulfúrico, podemos fácilmente establecer la composicion de esta sustancia.

La esperiencia que demuestra que el ácido sulfúrico anhidro se descompone al calor rojo transformándose en una mezcla de ácido sulfuroso y de oxígeno, nos vá á suministrar un nuevo método para determinar la composicion de este ácido. En efecto, si se analiza esta mezcla, podremos cerciorarnos de que contiene 2 volúmenes de ácido sulfuroso para un volúmen de oxígeno. Pero de la análisis del ácido sulfuroso que hemos dado á conocer precedentemente resulta que:

1 vol. de ácido sulfuroso contiene un vol. oxígeno + $\frac{1}{6}$ vol. vapor de azufre correspondiente á 2 volúmenes el equivalente del ácido sulfuroso. El ácido sulfúrico contendrá, pues, oxígeno y azufre en las proporciones siguientes:

$\frac{1}{3}$ vol. vapor de azufre + 3 vol. de oxígeno.

Cualquiera que sea el método que se emplee, se halla que 100 partes en peso de ácido sulfúrico anhidro contienen:

Azufre.	40
Oxígeno.	60
	100

Si establecemos la proporcion

$$40: 60 :: 16: x:$$

determinaremos el peso del oxígeno que se une con un peso 16 de azufre que represente el equivalente de este cuerpo simple referido al hidrógeno tomado por unidad. Se halla para el valor que se busca el número $24=3\times8$ que representa el triplo del equivalente del oxígeno referido á la misma unidad. Se deducirá necesariamente que el ácido sulfúrico contiene:

1 equivalente de azufre + 3 equivalentes de oxígeno.

La composicion del ácido sulfúrico seco estará, pues, representada por la fórmula:

$$SO^3.$$

§ 182. El ácido sulfúrico monohidratado se prepara en la actualidad en las fábricas en grandes cantidades y con tal perfeccion que su valor no escede del del azufre. Para fabricar esta importante sustancia se hace intervenir el ácido sulfuroso producido por la combustion directa del azufre al aire, del vapor acuoso en gran abundancia y cantidades relativamente muy pequeñas de ácido azótico.

Algunas ecuaciones y esperiencias muy sencillas que vamos á recordar nos van á dar la esplicacion de la accion recíproca de estas sustancias.

1.° El ácido sulfuroso toma una molécula de oxígeno al ácido azótico dando orígen á ácido hipoazótico y ácido sulfúrico.

$$AzO^5,nHO+SO^2=SO^3,nHO+AzO^4.$$

En efecto si se hace pasar una corriente de gas sulfuroso por ácido azótico hirviendo se desprende un gas amarillo que no es mas que ácido hipoazótico; echando una gota de azoato de barita en el ácido azótico se produce el precipitado característico del ácido sulfúrico.

2.° El ácido hipoazótico se descompone en presencia de un esceso de agua transformándose en ácido azótico y en bióxido de azoe.

$$3AzO^4+nHO=2AzO^4nHO+AzO^2.$$

Introduzcamos, en efecto, algunas gotas de ácido hipoazótico en una probeta llena de agua y veremos subir á la parte superior de la probeta un gas incoloro. Si se hacen penetrar algunas burbujas de aire en este gas, toma color rojo, lo que nos demuestra de un modo manifiesto que es bióxido de azoe; además, si echamos algunas gotas de tintura de tornasol en agua, esta se tiñe al momento de color rojo vivo y nos dá la seguridad de que se forma en esta reaccion un ácido enérgico que es ácido azótico.

3.° Por último este bióxido de azoe se cambia al aire en ácido hipoazótico; vamos á demostrar al punto esta reaccion:

$$AzO^2+2O=AzO^4.$$

4.° Este ácido hipoazótico en presencia del agua reproduce una nueva dósis de ácido azótico, el cual empieza de nuevo la oxidacion del ácido sulfuroso que se produce de esta manera sin interrupcion. La reunion de estas reacciones

que acabamos de verificar sucesivamente puede ejecutarse en una sola esperiencia reducida á introducir en un gran balon ácido sulfuroso, bióxido de azoe, aire y vapor de agua. Se vé tomar color rojo la atmósfera del balon y decolorarse despues, empezar á correr por sus paredes un líquido oleoso y á veces cubrirse estas de un abundante nevado: no hay cosa mas sencilla que demostrar que se ha formado ácido sulfúrico; bastará para ello echar en el balon una gota de azoe de barita. ¿Pero qué son los cristales que por desgracia se forman á veces en la fabricacion en grande del ácido sulfúrico? Son una combinacion de ácido sulfúrico y de ácido azooso, cuya fórmula es:

$$AzO_3,2SO^3.$$

perjudican á la operacion porque se disuelven en el ácido sulfúrico dejando en él una gran cantidad de ácido hipoazótico que altera la pureza del producto obtenido.

§ 183. Comprendido esto, es facilísimo esplicar el juego de los inmensos aparatos que emplea la industria, que no son mas que grandes cámaras cubiertas de láminas de plomo. Antiguamente se preparaba este ácido en vasijas de vidrio; pero hace unos dos siglos se han reemplazado estos aparatos frágiles por cámaras forradas de láminas de plomo, y casi de 80 años á esta parte se hace la fabricacion de un modo contínuo.

A A son dos hornillos (V. grabado 37 en las láminas) cubiertos de placas de fundicion sobre las que se quema el azufre.

El calor que se pierde, se utiliza para calentar dos calderas B B que por medio de un tubo esparcen vapor de agua en todas las cámaras.

El aparato de plomo se compone de 5 cámaras cubiertas de láminas de este metal: C C′ C″ C‴ C^{IV}, la del medio es muy grande, pues mide su capacidad de 1,000 á 1,200 metros cúbicos; las dos primeras se llaman primero y segundo *tambor de la cabeza* y las dos últimas primero y segundo *tambor de la cola.* El ácido sulfuroso mezclado con el aire va á pasar á una primera cámara de plomo D que no hemos mencionado, en la que están dispuestas unas planchas de plomo por las que corre el ácido sulfúrico cargado de productos nitrosos, cuya procedencia indicaremos mas adelante. Allí se forma ya un poco de ácido sulfúrico como en el primer tambor de la cabeza C á donde va á parar el gas cargado de productos nitrosos, y donde tambien penetra un chorro de vapor de agua J.

Pasa la mezcla al segundo tambor C′ donde á la vez entra un chorro de vapor y una corriente de ácido azoótico que se estiende en forma de cascada sobre una gradilla de barro E E. Allí se forma ácido sulfúrico mezclado con productos nitrosos que vuelven á desnitrificarse en el tambor anterior: pero la mayor parte del ácido sulfúrico se forma en la cámara siguiente C″, que como hemos dicho es de grandes dimensiones, y en la que entran tres ó cuatro chorros de vapor. Los gases al salir penetran juntos y actúan unos sobre otros en el primero y segundo tambor de la cola C‴ y C⁗. Condensándose los líquidos en estas diversas cámaras caen en unos depósitos inferiores, y los gases que se escapan del último tambor penetran en la parte inferior de un gran cilindro F lleno de cokre rociado con ácido sulfúrico: mediante este ingenioso procedimiento debido á Gay-Lussac, el esceso de ácido hipoazoótico que se perderia en el aire se disuelve en el ácido sulfúrico en cuyo contacto se halla, lo cual evita una considerable pérdida de ácido azoótico. Este líquido, rico, en productos nitrosos, es el que se hace pasar á la vasija superior V desde la cual vuelve á caer sobre las láminas de plomo del primer cilindro D.

§ 184. El ácido sulfúrico cuando sale de estos aparatos no tiene ni con mucho la concentracion necesaria: se le evapora en grandes calderas de plomo hasta que marca 59 á 60° en el pesa-ácidos de Baumé: y para acabar de privarle del resto de agua que contiene, además del equivalente de ella que tiene en composicion, es preciso evaporarle en grandes retortas de platino, metal que no es

atacado absolutamente por este ácido, llevando la concentracion hasta que marque 66° que es la que corresponde al hidrato puro.

$$SO^3HO.$$

Las retortas de platino que se emplean para la concentracion de este ácido caben por lo comun de 150 á 200 quilógramos de él, y cuestan de 20 á 25,000 francos.

Cuando el ácido está concentrado se le saca por medio de un sifon de platino, y se le repone en grandes botellas de barro (gres) llamadas *Dama-Juanas*.

§ 185. El ácido sulfúrico preparado asi contiene compuestos nitrosos, cuya presencia puede comprobarse por medio del sulfato de protóxido de hierro disuelto en ácido sulfúrico concentrado y puro. Los vapores nitrosos, ó el ácido azótico, abandonan parte de su oxígeno al protóxido de hierro haciéndolo pasar á peróxidos y reducidos ellos á bióxidos de azoe son absorbidos por el esceso de sal de protóxido de hierro que toma un color rojo mas ó menos intenso.

Se puede purificar de estos productos el ácido destilándole con una corta porcion de sulfato de amoniaco: el hidrógeno del amoniaco se une con el oxígeno de los ácidos del azoe formando agua, mientras que el azoe quedando en libertad se desprende.

Contiene además sulfato de plomo procedente de la accion del ácido sobre las láminas de las cámaras. Por medio de la destilacion se le priva de él.

Cuando se prepara el ácido sulfuroso empleando las piritas, el ácido sulfúrico contiene siempre arsénico que no deja de ocasionar graves inconvenientes en su uso. Se le puede separar tratándole por el sulfuro de bario, que á la vez forma sulfato de barita y sulfuro de arsénico, los cuales son insolubles en el ácido.

ÁCIDO HIPOSULFÚRICO.

§ 186. Cuando se pone una solucion saturada de ácido sulfuroso en digestion con ciertos peróxidos finamente pulverizados, y con particularidad con el peróxido de manganeso, se apodera dicho ácido de parte del oxígeno de estos, y reducidos á protóxidos, se unen á la vez con el ácido sulfúrico y con un nuevo ácido de azufre que se forma en estas circunstancias, y al que MM. Gay-Lussac y Welter, sus descubridores, dieron el nombre de *ácido hiposulfúrico*.

La reaccion se esplica por la ecuacion siguiente:

$$SO^2+MnO^2=SO^3,MnO$$
$$2SO^2+MnO^2=S^2O^5,MnO.$$

Para preparar el ácido hiposulfúrico se hace pasar una corriente de ácido sulfuroso por agua que tenga en suspension peróxido de manganeso en polvo sutil, hasta que la mayor parte del óxido haya desaparecido. Se filtra entonces el líquido que retiene en disolucion una mezcla de sulfato y de hiposulfato de protóxido de manganeso. Si en este líquido se echa agua de barita, se precipita hidrato de protóxido de manganeso y sulfato de barita: el hiposulfato de esta base queda en disolucion. Podria reemplazarse el agua de barita por una solucion de sulfuro de bario; en cuyo caso el protóxido de manganeso hidratado seria reemplazado por el proto-sulfuro de este metal.

Si en la solucion del hiposulfato de barita se echa ácido sulfúrico gota á gota, este se une á la barita con la que forma una sal insoluble, fácilmente separable del ácido hiposulfúrico por filtracion. La disolucion se evapora despues bajo el recipiente de la máquina neumática, pues si se tratase de concentrarla esponiéndola al fuego se descompondria.

§ 187. El ácido hiposulfúrico mas concentrado posible contiene un equivalente de agua de que es imposible privarle. Es un líquido incoloro, inodoro y lijeramente siruposo. Su densidad es 1,347. Si escede de esta concentracion, se

descompone lo mismo en el vacío que al fuego. En ambos casos se forma ácido sulfuroso y ácido sulfúrico como se demuestra por la ecuacion

$$S^2O^5,HO=SO+SO^3,HO.$$

Todos los hiposulfatos son solubles en agua y cristalizan con la mayor facilidad. Se obtienen por doble descomposicion echando con cuidado en una disolucion de hiposulfato de barita, otra diluida de un sulfato de la base que se quiera unir al ácido hiposulfúrico hasta que deje de formarse precipitado.

Los hiposulfatos neutros se descomponen con el calor desprendiéndose ácido sulfuroso y resultando un sulfato neutro

$$S^2O^5,MO=SO^2+SO^3,MO.$$

El oxígeno, el cloro y el ácido azoótico no ejercen ninguna accion en frio sobre el ácido hiposulfúrico; mediante la ebulicion le alteran todas estas sustancias haciéndole pasar al estado de ácido sulfúrico.

Este ácido está compuesto en centésimas de:

Azufre	44,6
Oxígeno.	55,4
	100,0

En estado anhidro está representado por

$$S^2O^5.$$

LECCION DECIMAQUINTA.

ÁCIDO SULFÍDRICO.—BISULFURO DE HIDRÓGENO.—SULFUROS DE FÓSFORO.—SULFURO DE ARSÉNICO.—SELENIO.—TELURO.

Preparacion del ácido sulfídrico, 1.° por el sulfuro de hierro; 2.° por el de antimonio; 3.° por los de bario y de calcio.—Propiedades.—Liquidacion.—Accion del oxígeno, del cloro, del yodo, del carbon, etc.—Accion del agua.—Disolucion de ácido sulfídrico.—Composicion.—Preparacion y propiedades del bisulfuro de hidrógeno.—Preparacion y propiedades de los sulfuros de fósforo.—Preparacion y propiedades de los sulfuros de arsénico.—Selenio.—Acidos selenioso y selénico.—Acido selenhidrico.—Teluro.

ÁCIDO SULFÍDRICO.

§ 188. El azufre y el hidrógeno no se combinan directamente: pero es fácil obtener una combinacion definida de estos dos cuerpos correspondiente al protóxido de hidrógeno, haciendo actuar el ácido sulfúrico diluido sobre ciertos sulfuros metálicos. Para ello se emplea por lo comun el protosulfuro de hierro artificial. La reaccion se esplica del modo siguiente:

$$FeS+SO^3,HO=SO^3,FeO+HS.$$

Se vé que aquí el hidrógeno se sustituye al hierro para formar un compuesto completamente análogo que afecta la forma gaseosa en las circunstancias de temperatura y de presion ordinarias, y que puede por lo tanto recojerse por el método general usado para los gases. Como la reaccion se efectúa completamente en frio, se puede emplear un aparato semejante al que se usa para preparar el hidrógeno, esto es, un frasco de dos bocas, en una de las cuales se pone un tubo de seguridad recto, y en la otra un tubo encorvado que vá á parar debajo de una campana colocada en el baño hidro-neumático. Se echa en el frasco sulfuro de hierro y agua hasta llenar los dos tercios de su capacidad poco mas ó menos, y se vá añadiendo por el tubo recto ácido sulfúrico en pequeñas porciones.

Sucede algunas veces que el sulfuro de hierro que se prepara en los laboratorios suele contener hierro libre: en este caso el gas que se obtiene sale mezclado con hidrógeno. Entonces es preferible emplear el sulfuro de antimonio que se encuentra abundantemente en la naturaleza y presenta una composicion constante: pero en lugar del ácido sulfúrico se deberá usar el clorídrico; porque el sulfúrico diluido no ejerce accion sobre el sulfuro de antimonio, y el concentrado descompondria en caliente al ácido sulfídrico. La reaccion se esplica por la ecuacion:

$$SbS^3+3ClH=SbCl^3+3SH.$$

La operacion se debe conducir con suma lentitud, calentando muy suave-

mente la mezcla para evitar que se produzca una fuerte efervescencia con riesgo de que suba parte de la materia al tubo y le obstruya. Se introduce el sulfuro de antimonio en polvo sutil en un matraz de cahida de un litro, provisto de un tubo en S que haga veces de tubo de seguridad al mismo tiempo que sirva para ir echando el ácido segun se vaya necesitando: el gas desprendido pasa por un tubo encorvado á un frasco de locion para privarle de una corta cantidad de ácido clorídrico que puede arrastrar, y de alli vá á parar al baño hidro-neumático donde se recoje en campanas ó frascos.

Podemos procurarnos con mas comodidad el ácido sulfídrico haciendo actuar el clorídrico diluido sobre los sulfuros de calcio ó de bario, fáciles de obtener calcinando los sulfatos de cal ó barita mezclados con carbon. Se introduce cualquiera de estos sulfuros en un frasco de dos bocas y se vá añadiendo ácido clorídrico por el tubo recto, segun dejamos dicho arriba.

§ 189. Sea cualquiera el método que se siga para la obtencion del ácido sulfídrico, presenta las propiedades siguientes. Es un gas incoloro, de sabor y olor de huevos podridos, de una densidad de 1,1912, de modo que un litro de él pesa gr. 1,640; el peso de su equivalente, referido al hidrógeno, es igual á 17. Se liquida bajo una presion de 17 á 18 atmósferas á la temperatura ordinaria, y entonces tiene la forma de un líquido incoloro, sumamente movible, y de una densidad de 0,9 poco mas ó menos.

La liquidacion del ácido sulfídrico, se puede determinar por dos procedimientos: el primero consiste en comprimir el gas con una bomba aspirante é impelente en un baloncito de paredes muy gruesas rodeado de una mezcla refrigerante. Cuando la vasija se ha llenado como hasta sus dos tercios se cierra herméticamente calentando una bolita de mastic que se ha introducido con antelacion en un punto del cuello angostado un poco á la lámpara de esmaltar. Esta bolita no estorba para que entre el gas, y cuando se quiere cerrar el balon no hay mas que calentar ligeramente dicho punto para que se funda aquella, y dando despues un pistonazo con la bomba se la empuja hácia la parte angostada donde se solidifica y deja completamente cerrado el cuello.

El otro procedimiento consiste en introducir en un tubo de vidrio de figura de una V inversa cierta cantidad de bisulfuro de hidrógeno y taparla por los dos lados. Este producto, cuya estabilidad es muy débil, se descompone espontáneamente en azufre y ácido sulfídrico, segun la ecuacion

$$HS^2 = HS + S.$$

No teniendo salida el gas ejerce sobre sus propias moléculas una presion bastante considerable para no poder permanecer en estado gaseoso.

M. Faraday ha obtenido ácido sulfídrico sólido en forma de prismas trasparentes esponiendo el ácido líquido en un baño de ácido carbónico sólido y de éter, cuya evaporacion al aire libre produce un frio de —80 grados.

La luz no tiene accion sobre el ácido sulfídrico. El calor rojo le descompone, como igualmente una corriente de chispas eléctricas. Es un gas sumamente deletéreo, que puede ocasionar la muerte aun respirado en cantidades pequeñísimas. Su accion parece ejercerse en los animales sometidos á su influencia con tanta mayor enerjía cuanto mas rápidamente se verifica en ellos la circulacion: asi es que un pájaro perece en una atmósfera que contenga $\frac{1}{1500}$ de este gas, mientras que para matar un perro se necesita $\frac{1}{800}$, y para un caballo $\frac{1}{200}$. Por el contrario, los animales de sangre fria resisten perfectamente semejante atmósfera.

§ 190. El oxígeno con auxilio del calor le descompone con detonacion. Para que sea completa la combustion se debe emplear volúmen y medio de oxígeno para cada uno de ácido sulfídrico: se forma agua y ácido sulfuroso. Si se emplease menor proporcion de oxígeno se produciria un depósito de azufre. El

aire se conduce de la misma manera que el oxígeno puro; pero como no contiene mas que una quinta parte de su volúmen de este gas, se deja comprender bien que para producir el mismo efecto se necesita una proporcion cinco veces mayor.

Si se junta el ácido sulfídrico con el oxígeno, ó con el aire que es lo mismo, á la temperatura ordinaría estando bien secos los dos gases, no se produce fenómeno alguno: pero si interviene el vapor acuoso, ó se pone en contacto el oxígeno ó el aire con una disolucion de ácido sulfídrico en agua, no tarda en separarse azufre que tapiza las paredes de la vasija en el primer caso, ó queda en suspension en el líquido en el segudo poniéndole lechoso. Por lo tanto para conservar una disolucion de ácido sulfídrico es preciso reponerla en frascos bien tapados, vueltos boca abajo y con el gollete dentro de agua ó de mercurio.

De modo que segun que el gas sulfídrico se halla en presencia del oxígeno en frio ó bajo la influencia del calor varían los productos de la descomposicion. Vamos á ver que hay otra circunstancia muy notable en la que el gas sulfídrico dá por su combustion un producto que ni es azufre ni ácido sulfuroso. Hacia mucho tiempo que se habia observado en los establecimientos de aguas sulfurosas que las telas espuestas á la accion simultánea del ácido sulfídrico y del aire, se desagregan rápidamente por razon del ácido sulfúrico que se acumula en el tejido: y como ni este ni el agua de los manantiales contienen el menor indicio de dicho ácido, se ha debido buscar en otra parte la causa de la influencia bajo la cual se ha originado.

Pero M. Dumas ha demostrado que cuando se abandona un tejido húmedo en una atmósfera de oxígeno y de ácido sulfídrico es fácil, al cabo de pocas horas, demostrar que se ha formado ácido sulfúrico, y mas prontamente si la temperatura se ha elevado á 40° ó 50 grados.

El ácido sulfídrico se conduce del mismo modo convirtiéndose igualmente en agua y ácido sulfúrico, bajo la influencia de los cuerpos porosos, como la piedra pomez y la esponja de platino.

§ 191. El cloro, el bromo y el yodo operan inmediatamente su descomposicion: si el gas sulfídrico está en esceso se forman ácidos clorídrico, bromídrico ó yodídrico, depositándose azufre; en caso contrario se produce cloruro, bromuro ó yoduro de azufre.

La accion descomponente del yodo sobre el ácido sulfídrico se puede utilizar para reconocer la proporcion de este gas contenido en una agua sulfurosa natural, ó en la disolucion sulfídrica que se usa en los laboratorios. En efecto, el yodo, que por su contacto con el almidon produce un compuesto de color azul muy intenso, como veremos al ocuparnos del estudio de este cuerpo, no ejerce accion alguna sobre esta sustancia en presencia del ácido sulfídrico mientras haya por descomponer alguna cantidad de este gas. De modo que si se añade cierta cantidad de disolucion de almidon á un líquido que contenga gas sulfídrico y se echa gota á gota una disolucion graduada de yodo hasta que se manifieste el calor azul, se deducirá la proporcion de gas sulfídrico por el volúmen del líquido graduado que ha habido que emplear.

La graduacion de este líquido puede obtenerse fácilmente echando una disolucion alcoólica de yodo en otra de ácido sulfídrico que contenga su volúmen de este gas y añadiendo almidon hasta que se produzca el color azul. Supongamos que se necesite un número n de divisiones del líquido yodado para destruir 1 litro de ácido sulfídrico: si para descomponer 1 litro de la disolucion que se ensaya hay que emplear un número n' de divisiones de la campana, $\frac{n'}{n}$ será el grado ó título de la disolucion.

El carbon absorve en frio el ácido sulfídrico y le descompone al calor rojo. Los metales le descomponen, se apoderan del azufre y dejan el hidrógeno

en libertad. El mercurio, y aun la plata, operan su descomposicion en frio. En efecto, es bien sabido que todos los objetos de plata se ennegrecen cuando se están limpiando los pozos de aguas inmundas, porque se forma en su superficie una capa delgada de sulfuro.

§ 192. El agua disuelve de dos y media á tres veces su volúmen de gas sulfídrico. Esta disolucion se obtiene en estado de pureza por medio del aparato de Wonlf (fig. 38) teniendo cuidado de emplear agua recien hervida y por con-

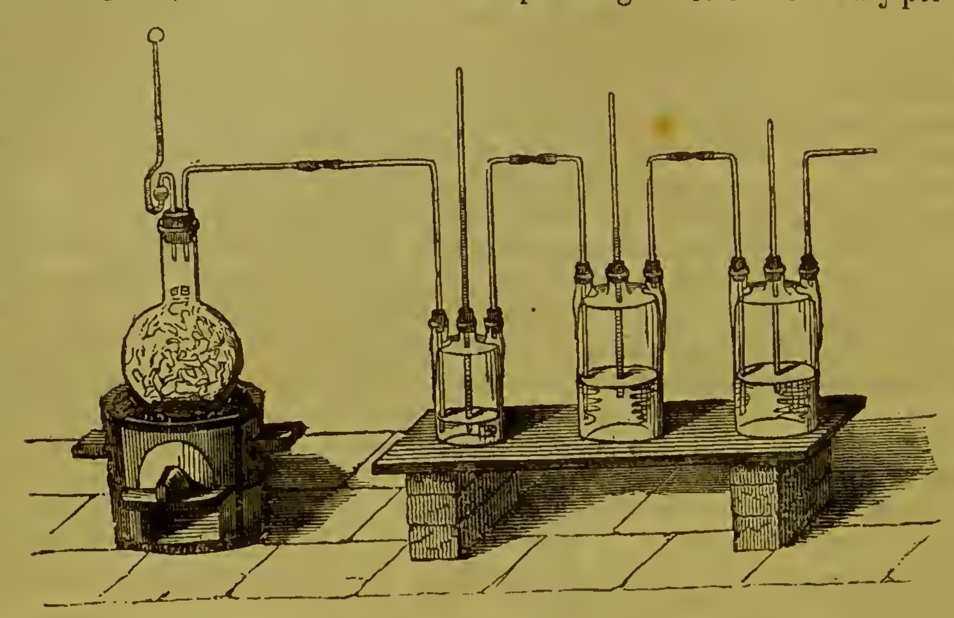


Figura 38.

siguiente privada de aire. Se emplea frecuentemente como reactivo en los laboratorios, en razon de la propiedad que tiene de producir precipitados de diverso color en las disoluciones de muchos metales. Algunos de estos sulfuros tienen colores característicos, por los que inmediatamente se conocen los metales á que pertenecen.

El ácido sulfídrico se encuentra en disolucion en las aguas de ciertos manantiales que se utilizan en medicina con el nombre de aguas sulfurosas. La afinidad del ácido sulfídrico para con el agua es muy débil, asi es que basta calentar la disolucion algunos instantes para que el gas se desprenda completamente. Como esta disolucion se altera en contacto del oxígeno del aire, segun hemos visto antes, es necesario para conservarla guardarla en vasijas perfectamente llenas.

La disolucion del gas sulfídrico se conduce respecto de la tintura de tornasol como si fuera un ácido débil haciéndola tomar color rojo vinoso. Esta propiedad justifica el nombre de *ácido sulfídrico* con que se designa la combinacion de azufre é hidrógeno, cuya historia acabamos de hacer.

§ 193. El ácido sulfuroso y el sulfídrico no ejercen reaccion uno sobre otro cuando están absolutamente secos; pero si se introduce un poco de agua en la mezcla, se destruyen recíprocamente. Háganse pasar á una campana llena de mercurio dos volúmenes de ácido sulfídrico y despues uno de ácido sulfuroso. Si ambos están secos, no se producirá fenómeno alguno; pero si se introduce en la mezcla uno ó dos centímetros de agua pura, se verá subir poco á poco el mercurio en la campana desapareciendo completamente los gases, y el agua se llenará de copos amarillentos de azufre dividido.

Esta reaccion puede esplicarse por la ecuacion siguiente:

$$2HS+SO^2=2HO+3S.$$

§ 194. La composicion del gas sulfídrico se determina fácilmente calentando un volúmen conocido de este gas en una campana encorvada, con un metal, v. g., el estaño. No seria posible reemplazar en el caso presente el estaño por un metal alcalino como el potasio ó el sodio, porque el sulfuro formado tiene la propiedad de absorver el ácido sulfídrico aun á la temperatura roja.

Los sulfuros de potasio KS y de sodio NaS, forman en efecto con el ácido sulfídrico compuestos de la forma

$$KS, HS \text{ y } NaS. HS.$$

Se vé, pues, que la mitad del gas sulfídrico seria lo único que se descompusiese, mientras que el estaño, el cobre ó el plomo, que forman sulfuros incapaces de unirse con el ácido sulfúrico, se pueden emplear con ventaja.

Por consiguiente, si se introducen en una campana encorvada 100 volúmenes de ácido sulfídrico, se verá que despues de la descomposicion por el estaño quedan 100 volúmenes de hidrógeno.

De aquí resulta que el gas sulfídrico contiene su mismo volúmen de hidrógeno. Pero como la densidad de un gas representa el peso de la unidad de volúmen del mismo, se deduce que las densidades de los diferentes gases pueden espresar su peso bajo el mismo volúmen.

Si de la densidad del gas sulfídrico. . . .	1,1912
se resta la densidad del hidrógeno	0,0692
queda.	1,1220

que es poco mas ó menos $\frac{1}{6}$ de la densidad del vapor de azufre $1,1091 = \frac{6,6546}{6}$

De donde se sigue que un volúmen de gas sulfídrico contiene 1 volúmen de hidrógeno + $\frac{1}{6}$ volúmen de vapor de azufre.

Fácilmente se deducirá del análisis anterior la composicion del ácido sulfídrico en centésimas por medio de las proporciones siguientes:

$$1,1912 : 0,0692 :: 100 : x$$
$$1,1912 . 1,1220 :: 100 . x$$

lo cual dá

Hidrógeno. . . .	5,81
Azufre.	94,19
	100,00

BISULFURO DE HIDRÓGENO.

§ 195. Si en la preparacion del ácido sulfídrico se reemplaza el monosulfuro de calcio por el bisulfuro, se obtiene en vez de un producto gaseoso una sustancia líquida, pesada, de aspecto oleoso, que contiene dos veces mas azufre que el ácido sulfídrico para la misma cantidad de hidrógeno, y á la que por esta razon se ha dado el nombre de *bisulfuro de hidrógeno.*

Para preparar esta combinacion se toma un gran embudo, cuyo tubo se tapa con un corcho, y se echa en él ácido clorídrico diluido, sobre el que se vá añadiendo en porciones pequeñas una disolucion de bisulfuro de calcio: el líquido se vuelve inmediatamente lechoso sin que se observe el menor desprendimiento de gas. El aspecto lechoso depende de que en el seno del líquido se forman multitud de gotitas líquidas que no tardan en reunirse en el tubo del embudo en forma de un aceite pesado, lijeramente oleoso, el cual es el bisulfuro de hidrógeno. Se destapa con precaucion el tubo del embudo para que caiga toda la materia oleosa.

Esta combinacion es muy instable y se descompone espontáneamente en azufre y ácido sulfídrico: en el § 189 hemos visto cómo se utiliza esta descomposicion para procurarnos fácilmente ácido sulfídrico líquido. Adquiere estabilidad por el contacto de una disolucion concentrada de ácido clorídrico: las disoluciones de los álcalis y de los sulfuros alcalinos por el contrario activan su descomposicion. Por el conjunto de estos caractéres, el bisulfuro de hidrógeno presenta las analogías mas sorprendentes con el bióxido de hidrógeno.

Está admitido que este cuerpo encierra dos equivalentes de azufre para cada uno de hidrógeno: de modo que su composicion debe espresarse por la fórmula

$$HS^2.$$

COMBINACIONES DEL AZUFRE CON EL FÓSFORO.

§ 196. El azufre forma con el fósforo muchas combinaciones definidas, de las que solo examinaremos tres que por su composicion corresponden á los ácidos hipofosforoso, fosforoso y fosfórico.

§ 197. El *protosulfuro de fósforo* se obtiene calentando á una temperatura inferior á 100° dos partes en peso de fósforo y una de azufre, lo cual corresponde á 1 equivalente de cada uno de ellos.

El compuesto que resulta de su contacto en un líquido de color amarillo bajo que se puede destilar sin que se altere en una corriente de gas hidrógeno; su vapor es incoloro. Cuando se enfria forma una masa de cristales delgados. Esparce humos al aire exhalando un olor nauseabundo. Se oxida al aire seco y se descompone en contacto del aire húmedo. Se combina con los sulfuros alcalinos desprendiendo bastante calor y tambien con muchos sulfuros insolubles preparados por la via húmeda. Basta, en efecto, calentarle con protosulfuro de manganeso recien precipitado para que se efectúe la combinacion. Tratando esta última con un esceso de ácido clorídrico diluido en agua, el sulfuro de manganeso se disuelve y se precipita un polvo rojo que presenta exactamente la misma composicion que el protosulfuro de fósforo.

Este compuesto contiene:

Fósforo	66,7
Azufre	33,3
	100,0

lo cual conduce á la fórmula

$$PhS.$$

Por consiguiente, como se vé, este compuesto corresponde al ácido fosforoso anhidro.

$$PhO.$$

§ 198. El *trisulfuro de fósforo*, análogo del ácido fosforoso, se obtiene ya sublimando una mezcla de protosulfuro de fósforo y de azufre en la proporcion de 1 equivalente del primero y 2 del segundo, ya descomponiendo el tricloruro de fósforo con un esceso de ácido sulfídrico. En ambos casos se obtiene un producto sólido, amorfo, amarillo claro y trasparente. Se conserva sin alterarse en vasijas bien tapadas en que no pueda penetrar la humedad; el agua le descompone en ácidos fosforoso y sulfídrico. Se combina fácilmente con los sulfuros alcalinos.

Este compuesto contiene en cada 100 partes

Fósforo.	40
Azufre.	60
	100

lo cual corresponde á la fórmula

$$PhS.$$

§ 199. El *persulfuro* que corresponde al ácido fosfórico se obtiene como el precedente; solo que hay que emplear 4 equivalentes de azufre para cada uno de protosulfuro. El persulfuro de fósforo cristaliza ya por enfriamiento cuando está liquido, ya por una sublimacion lenta: es de color amarillo bajo como el anterior. Se altera por su esposicion al aire húmedo: en efecto, el agua le descompone transformándole en ácidos sulfídrico y fosfórico. Se disuelve en los sulfuros alcalinos con los que forma combinaciones definidas.

Este compuesto contiene:

Fósforo.	28,57
Azufre.	71,43
	100,00

lo cual conduce á la fórmula:

$$PhS .$$

COMBINACIONES DEL AZUFRE CON EL ARSÉNICO.

§ 200. El azufre forma con el arsénico muchas combinaciones definidas: citaremos solamente dos de ellas.

La primera, que corresponde al ácido arsenioso, se halla en la naturaleza, cristalizada y se le dá el nombre de *oropimente*. Se prepara directamente calentando el azufre con el arsénico en conveniente proporcion. Se obtiene igualmente haciendo pasar una corriente de ácido sulfúrico á través de una disolucion de ácido arsenioso á la que se añaden algunas gotas de ácido clorídrico: separándose entonces bajo la forma de copos amarillos.

La composicion de esta sustancia se representa por la fórmula:

$$AsS^3.$$

La segunda que corresponde al ácido arsénico se obtiene haciendo atravesar una corriente de gas sulfídrico por una disolucion de arseniato de potasa. Este compuesto se convierte en una sulfosal 2KS, AsS en la que el sulfuro de arsénico desempeña el papel de ácido: descomponiendo esta sal por el ácido clorídrico, se desprende ácido sulfídrico y el sulfuro de arsénico se deposita bajo la forma de un polvo amarillo.

SELENIO.

§ 201. Estudiando Berzelius en 1817 las piritas de hierro que se empleaban en las minas de Fahlun para la preparacion del ácido sulfúrico, observó que al calentar los resíduos de la operacion á la llama del soplete se desprendia un olor de berza podrida, lo que le hizo sospechar en estas materias la presencia del teluro; pero un estudio mas profundo le demostró que habia en ellas un nuevo cuerpo simple al que dió el nombre de *selenio* (de σεληνη luna).

Este cuerpo viene ahora del Hartz donde existen lechos muy abundantes de seleniuros metálicos, de los que se saca primero el ácido selenioso y despues se estrae el selenio por la accion reductriz del ácido sulfuroso.

El selenio, sólido á la temperatura ordinaria, es de un color pardo oscuro; su polvo tira al color rojo; calentándole empieza por fundirse á algo mas de 100° y despues si se eleva la temperatura esparce vapores amarillos que se condensan en el recipiente en forma de gotitas rojizas.

Cuando el selenio arde, produce un gas rojizo y si se echa un pocosobre las áscuas se esparce un olor de berza podrida que es debido probablemente á la formacion de un óxido de selenio.

La densidad del selenio varía entre límites muy estensos, con su grado de agregacion. Es 4,3 en el selenio vítreo y 4,8 en el selenio granuloso y enfriado lentamente.

El selenio no pasa bruscamente como el azufre del estado líquido al sólido

sino que se vuelve viscoso antes de llegar á este punto. Por esta razon no ha llegado á obtenerse cristalizado.

§ 202. Este cuerpo se combina con el oxígeno, y el hidrógeno y los compuestos que produce por esta union presentan las mayores analogías con los compuestos correspondientes de azufre.

Cuando se calienta el selenio en una corriente de oxígeno arde y dá orígen á hermosos cristales blancos en forma de agujas, que presentan la composicion representada por la fórmula

$$SeO^2.$$

Es, pues, el ácido correspondiente al ácido sulfuroso que se produce en las misma circunstancias.

Se puede tambien obtener esta combinacion tratando el selenio con el ácido azoótico y mejor aun con una mezcla de los ácidos azoótico y clorídrico. La disolucion evaporada dá un cuerpo sólido, que es el ácido selenioso.

§ 203. Hay otro segundo ácido que por su composicion corresponde al ácido sulfúrico y se representa por la fórmula

$$SeO^3.$$

Para obtenerle se calienta en un crisol de barro, una mezcla de seleniuro de plomo y de azoato de potasa: se trata despues la masa con agua, la cual disuelve seleniato de potasa que por subsiguientes cristalizaciones se obtiene en estado de pureza: entonces se le redisuelve en agua y se le precipita por el azoato de plomo.

El seleniato de plomo formado se filtra, se lava con mucha agua, y dejado en suspension en otra nueva se hace pasar por ella una corriente de hidrógeno sulfurado: se separa por filtracion el precipitado de sulfuro de plomo formado, y evaporado el líquido dá una disolucion concentrada de ácido selénico que se descompondria si se llevase la evaporacion mas allá. Este no se ha obtenido puro hasta el dia: por lo demás es muy enérgico y por sus propiedades se asemeja al ácido sulfúrico.

§ 204. Cuando se trata el seleniuro de hierro con el ácido sulfúrico diluido, ó con una disolucion diluida de ácido clorídrico, se obtiene un gas ácido correspondiente al ácido sulfídrico y representado por la fórmula

$$SeH.$$

Este cuerpo goza de las propiedades generales del hidrógeno sulfurado, pero las deletéreas que tiene son aun mas enérgicas que las de este. El aire descompone su disolucion y precipita selenio en forma de un polvo rojo.

TELURO.

§ 205. Analizando Muller de Reichenstein en 1782 los minerales auríferos y argentíferos de la Transilvania descubrió en ellos este cuerpo que por mucho tiempo creyó ser antimonio. Comunicó por lo tanto sus dudas á Bergmann rogándole que le ilustrase sobre el particular, quien averiguó no era tal antimonio; pero no pudo estudiar sus propiedades en razon de la pequeña cantidad de materia que logró obtener. Klaproth fué el que dió á conocer los caractéres de esta sustancia y la denominó *teluro* (de τελλυς tierra). Este cuerpo es sólido, de un blanco mas agrisado que el de la plata; susceptible de fundirse á una temperatura elevada y que toma por enfriamiento la forma cristalina.

El teluro se aproxima á los metales por el conjunto de sus propiedades físicas, el lustre, el aspecto y la densidad que es de 6,26. Calentado en contacto del aire arde con llama azul, esparciendo un olor particular: se combina con el oxígeno en dos proporciones como el selenio.

La una es el ácido teluroso TeO^2: la otra es el ácido telúrico TeO^3.

Forma además este cuerpo con el hidrógeno un compuesto correspondiente al ácido sulfídrico, cuya composicion se espresa por la fórmula

$$TeH.$$

LECCION DECIMASESTA.

CLORO.

Preparacion del cloro seco y húmedo.—Su liquidacion.—Propiedades químicas del cloro.—Preparacion de su disolucion acuosa.—Propiedades químicas de este gas.—Su accion sobre el hidrógeno y los diferentes metaloides.—Accion del cloro sobre las materias orgánicas.—Aplicacion al blanqueo de las telas de algodon, cáñamo y lino.—Cloro insolado.

CLORO.

§ 206. Los gases que hemos estudiado hasta ahora carecen de color como el aire en que vivimos; pero el de que cuya historia nos vamos á ocupar presenta por el contrario un viso verdoso, de cuya propiedad se deriva su nombre χλωρος que significa en griego amarillo verdoso.

Antes de darle este nombre, adoptado hoy por todos los químicos, se le habia llamado sucesivamente *ácido marino deflogisticado, ácido muriático oxigenado*.

Siendo gaseoso á la temperatura ordinaria, goza de una densidad considerable representada por el número 2,44 : comprimido hasta reducirle á la quinta parte de su volúmen toma la forma líquida y entonces su densidad es 1,33.

El descubrimiento del cloro data del año 1774, en cuya época le obtuvo Scheele de la sustancia que todavía se emplea hoy para su preparacion.

§ 207. El cloro se prepara tratando el peróxido de manganeso por el ácido clorídrico. Para ello se echa en un balon de vidrio cierta cantidad de bióxido de manganeso pulverizado: se vá añadiendo despues ácido clorídrico en pequeñas porciones por un tubo en S que se adapta á su boca; y el gas que se desprende por otro tubo encorvado, se lava en un frasco de locion para privarle del ácido clorídrico que pueda arrastrar, y se recoje en la cuba hidroneumática ó mejor dicho en un barreño que contenga una disolucion saturada en frio de sal marina, la cual disuelve mucho menos cloro que el agua pura. El desprendimiento continúa por algun tiempo en frio, y luego que vá cesando se activa calentando el balon con algunas áscuas.

La reaccion se puede esplicar por la ecuacion siguiente:

$$MnO^2+2HCl=MnCl+2HO+Cl.$$

Cuando se desea producir un desprendimiento regular de cloro, se reemplazan el ácido clorídrico y el bióxido de manganeso con una mezcla de 4 partes de sal marina, 1 de bióxido de manganeso y 2 de ácido sulfúrico.

Se esplica en este caso la reaccion por esta ecuacion:

$$NaCl+SO^3HO=NaO,SO^3+HCl.$$

Este ácido clorídrico que se forma actúa como anteriormente hemos dicho sobre el bióxido de manganeso, y por resultado final tenemos:

$$NaCl+SO_3,HO+MnO^2=NaO,SO^3+MnO,SO^3+Cl.$$

Este último procedimiento tiene además la ventaja de dar la totalidad del cloro contenido en el cloruro alcalino.

§ 208. Finalmente, algunas veces hay necesidad de tener cloro gaseoso seco, lo cual se consigue haciéndole atravesar primero por un frasco de locion que contenga agua, despues por un tubo lleno de cloruro de calcio, ó de fragmentos de pomez empapada en ácido sulfúrico: se debe tener cuidado de que el tubo que conduce el gas penetre hasta el fondo del frasco seco (fig. 39). El cloro por efec-

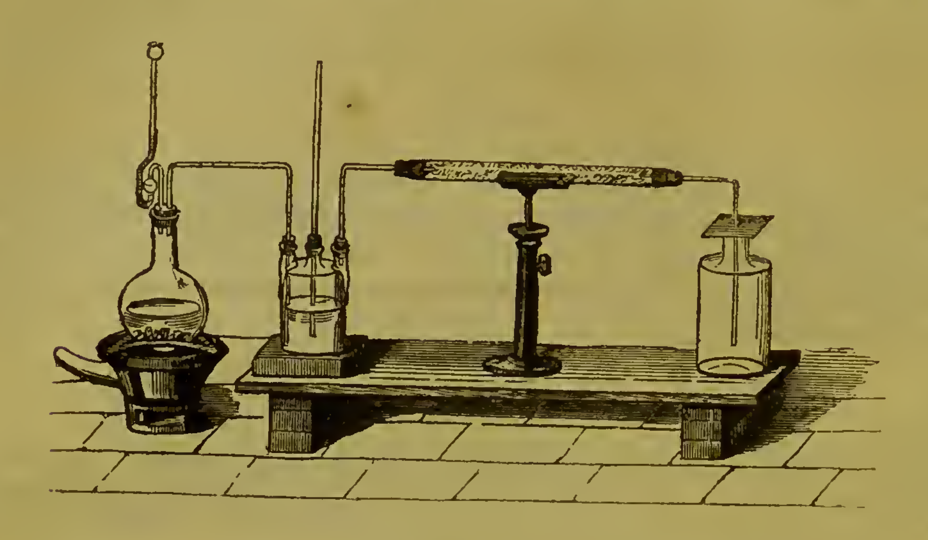


Figura 39.

to de su mayor densidad echa fuera gradualmente el aire contenido en la vasija: el desprendimiento debe supenderse cuando esta presenta el color característico del cloro.

§ 209. La liquidacion del cloro puedo efectuarse por dos métodos que vamos á describir sucesivamente. El primero se raduce á hacer pasar el gas despues de lavado y seco á un tubo cerrado sumergido en una mezcla de ácido carbónico sólido y éter: la temperatura es suficiente para que se efectúe con la mayor facilidad la liquidacion; y cuando se ha condensado bastante cantidad se cierra el tubo á la lámpara. El segundo procedimiento aun es preferible en razon de que es mas económico. Si en tiempo de invierno se abandona al aire libre un frasco lleno de agua de cloro, no se tarda en verle llenarse de cristales blanco-amarillentos luego que la temperatura baja á $+2^\circ$, los cuales no son mas que un hidrato definido de cloro que contiene 28 de este gas y 72 de agua. Se recojen estos cristales en un filtro, se comprimen entre papeles de estraza y se introducen en el fondo cerrado de un tubo, que despues se dobla en forma de V inversa, á la lámpara.

Si entonces se calienta en baño de maría el brazo del tubo en que está el hidrato, se descompone este, y se ven aparecer en la parte inferior del líquido unas gotitas oleosas amarillas: y si al mismo tiempo se enfria el brazo opuesto se destila el cloro y se condensa en él.

§ 210. El cloro es deletéreo: basta respirar algunas burbujas de él para sentir una fuerte opresion en el pecho, que seria seguida de esputos sanguíneos si se respirase en gran cantidad.

El cloro no puede servir como el oxígeno para mantener la combustion de los cuerpos orgánicos. En efecto, si se sumerje en una atmósfera de cloro la llama de una bujía, se vuelve rojiza, dá mucho humo y no tarda en estinguirse. La razon de esto es muy óbvia; la llama de la bujía arde sin cesar al aire libre,

porque sus dos elementos carbono é hidrógeno se unen con el oxígeno atmosférico, y al formar agua y ácido carbónico desarrollan una cantidad de calórico capaz de mantener la combustion. Con el cloro no sucede esto: solo uno de los elementos que suministra la bujía, y que está en menor proporcion, que es el hidrógeno, se une con aquel; el carbono no entra en combinacion, sino que se separa en forma de negro de humo segun vá quedando al descubierto: de aquí resulta que no siendo bastante enérgica la accion química para que pueda mantenerse la combustion, no tarda en apagarse la llama.

§ 211. Cuando se quiere obtener el cloro en estado de disolucion ya para uso de los laboratorios ya para aplicaciones industriales se recibe en los frascos de un aparato de Woulf ó en balones llenos de agua: el último frasco se hace comunicar con una campana que contenga una materia alcalina como por ejemplo leche de cal para que absorva el esceso de cloro luego que la saturacion es completa.

Un volúmen de agua disuelve á lo mas 3 volúmenes de cloro y toma un color verdoso bastante intenso. La solubilidad de este gas varia infinitamente con la temperatura.

La tabla siguiente, debida á Gay-Lussac, representa la solubilidad del cloro á diversas temperaturas:

Temperatura.	Solubilidad aparente. Presion $=0_m,760$.	Solubilidad recojida.
0	vol.	vol.
0,0	1,43	1,44
3,0	1,52	1,53
6,5	2,08	2,10
7,0	2,17	2,19
8,0	3,04	3,07
10,0	3,00	3,04
17,0	2,37	2,42
35,0	1,61	1,70
50,0	1,19	1,34
70,0	0,17	1,02
100,0	0,15	»

§ 212. La disolucion acuosa de cloro debe conservarse en frascos de vidrio negro, porque se descompone á la luz originándose oxígeno y ácido clorídrico, juntamente con una cantidad de ácido clórico ó del perclórico que se produce por efecto de la reaccion.

En efecto, si se iutroduce un papel azul de tornasol en agua de cloro reciente, al momento se decolora; pero si la solucion es antigua, si ha estado espuesta á la luz, no tarda en tomar color rojo claro el papel.

De modo que el cloro, descompone el agua para apoderarse de su hidrógeno; pero esta accion en el caso anterior es lenta. Se la puede producir instantáneamente haciendo entrar una corriente de cloro en una retortita de vidrio que contenga agua hirviendo; y recibiendo los vapores en un tubo de porcelana enrojecido; se desprende un gas, que es el oxígeno, y el agua, sobre la que se recoje, se vuelve fuertemente ácida por razon del ácido clorídrico que se ha formado.

§ 213. El cloro tiene una afinidad de las mas enérgicas con el hidrógeno. Si se aproxima un cuerpo inflamado á la boca de un frasco que contenga cloro é hidrógeno mezclados se produce una detonacion y ácido clorídrico. A la luz del sol se verifica instantáneamente la combinacion rompiendo la vasija en que se halle la mezcla de ambos gases.

Aun es mas violenta la detonacion en este último caso que cuando interviene el calor: resultado que fácilmente se comprende porque en esta circunstancia no puede operarse la combustion sino sucesivamente, mientras que á la luz solar se verifica á la vez en todas las partes de la mezcla.

A la luz difusa es igualmente profunda la reaccion aunque lenta: para impedirla es necesario que los dos gases estén en un lugar completamente oscuro. En todo caso el cloro y el hidrógeno se combinan volúmen con volúmen produciendo uno doble de ácido clorídrico.

En esta razon se funda la propiedad que tiene el cloro de robar al agua su hidrógeno con la mayor facilidad dejando libre el oxígeno. Otras veces es mas profunda la accion, y este oxígeno se combina con uno de los elementos en cuya presencia se halla: asi es que el cloro transforma los ácidos sulfuroso, fosforoso y arsenioso, disueltos en agua, en ácidos sulfúrico, fosfórico y arsénico; y por igual razon convierte las sales de protóxido de hierro en sales de sesquióxido.

Esta gran afinidad del cloro para con el hidrógeno nos facilita el medio de utilizarle para decolorar las materias colorantes orgánicas. No hay ninguna que resista su accion: por lo que Berthollet hizo un servicio á la agricultura devolviéndole una inmensa porcion de prados que se destinaban al blanqueo de los lienzos y cáñamos y á los cuales sustituyó el blanqueo por el cloro.

§ 214. Cuando se abandona una sustancia orgánica privada de vida á la accion de la atmósfera, desaparece al cabo de mas ó menos tiempo: sus elementos, carbono, hidrógeno y azoe se van quemando gradualmente por el oxígeno atmosférico quedando por resíduo en forma de ceniza las materias minerales que entraban en su composicion. Tal es el resultado que nos presentan las hojas que caen al suelo en el otoño: pues que se transforman en una materia negra, el mantillo, que acaba por desaparecer á su vez al cabo de un tiempo suficientemente prolongado. Si en vez de abandonarse al aire á la temperatura ordinaria la misma materia, se sometiese á la accion de una temperatura elevada, los elementos que la constituyen esperimentarian una combustion que solo se diferenciaria de la anterior en que es mas rápida. En ambos casos se obtiene por resíduo la materia mineral que entra en la constitucion del producto orgánico. Pero lo que el oxígeno atmosférico produce con suma lentitud, lo verifica el oxígeno naciente, puesto en libertad por la descomposicion del agua, con mucha mayor rapidez, resultado que es fácil de poner en evidencia por la siguiente esperiencia. Si se abandona al aire una disolucion de una sal de protóxido de hierro, fijando este último gradualmente el oxígeno atmosférico, acabará por transformarse al cabo de bastante tiempo en una sal de sesquióxido. Añadiendo cloro á la solucion, esta transformacion se verifica de una manera instantánea, lo que puede demostrarse con facilidad echando potasa cáustica en el líquido antes y despues de la accion del cloro. En efecto, en el primer caso se obtiene un precipitado blanco súcio de hidrato de protóxido de hierro, mientras que en el segundo se separa una materia ocracea que no es mas que sesquióxido de hierro hidratado ó sea la *herrumbre* ordinaria. Se concibe, pues, cuánto partido puede sacarse del cloro para el blanqueo de los hilos de las telas de naturaleza vejetal. No puede emplearse para blanquear las telas formadas por materias animales, tales como la seda y la lana, porque causa en ellas una alteracion aápida y profunda.

Tambien esta avidez del cloro para con el hidrógeno permite emplearle como materia desinfectante. En efecto, los miasmas son combinaciones hidrogenadas, el olor de estas materias en descomposicion es debido en parte al ácido sulfídrico y al sulfidrato de amoniaco: el cloro verifica la descomposicion, destruye por consiguiente el principio oloroso y debe considerarse como el agente de desinfeccion por escelencia.

§ 215. El cloro obra de una manera diversa sobre los cuerpos de naturaleza orgánica, segun que se pone en presencia de estas sustancias completamente secas ó se hace intervenir agua. En el primer caso, el cloro, en virtud de su afinidad para con el hidrógeno se apodera de uno ó de muchos equivalentes de este cuerpo con lo cual forma ácido clorídrico; pero al mismo tiempo este hidrógeno que desaparece se reemplaza por un número igual de equivalentes de cloro, lo cual hace que no se altere el equilibrio primitivo del compuesto. La afinidad del cloro para con el hidrógeno determina la produccion de este fenómeno; la sustitucion del cloro al hidrógeno no es mas que la causa secundaria. De este modo se obtiene una série de cuerpos que en razon de la introduccion del cloro en vez del hidrógeno, difieren necesariamente de la sustancia primitiva, pero conservando un agrupamiento mecánico idéntico. A fin de fijar las ideas consideremos un caso sencillo: tomemos por ejemplo un carburo de hidrógeno.

$$C^mH_n = 4 \text{ vol.}$$

Si hacemos obrar sobre este cuerpo cantidades cada vez mayores de cloro seco, auxiliándolo con la radiacion solar, tendremos sucesivamente

$$C^mH^{n1}Cl = 4 \text{ vol.}$$
$$C^mH^{n2}Cl^2 = 4 \text{ vol.}$$
$$C^mH^{n3}Cl^3 = 4 \text{ vol.}$$
. . . .
$$C^m \quad Cl^n = 4 \text{ vol.}$$

En el caso en que el agua se halle en presencia de cuerpos que causen reaccion, se verifica de otro modo; porque descomponiéndose esta sustancia por el cloro, el oxígeno que queda libre se unirá á la materia orgánica con la cual formará compuestos nuevos ó bien quemará á la vez su carbono y su hidrógeno para dar ácido carbónico y agua. Asi, si se hace obrar cloro sobre alcool diluido; el oxígeno abandonado por la descomposicion del agua comenzará por transformar el alcool en vinagre, en ácido acético; mientras que si se apura, se obtendrá á la vez ácido clorídrico, ácido carbónico y agua.

Daremos mas detalles sobre esta accion del cloro cuando nos ocupemos del estudio de las materias orgánicas.

§ 216. El cloro posee las mas enérgicas afinidades; dirijiendo este gas sobre el fósforo, á la temperatura ordinaria, este último se funde y arde con brillo.

El potasio el arsénico, el antimonio y el estaño se inflaman con este gas. El hierro, y el cobre calentados ligeramente en él arden con incandescencia. El mercurio tambien arde con llama en una atmósfera de cloro cuando se calienta hasta la temperatura necesaria para que se volatilice.

§ 217. Hemos visto que el cloro y el hidrógeno preparados separadamente á la luz difusa y mezclados despues en la oscuridad, pueden quedar indefinidamente en contacto sin verificar una reaccion química cuando se ponen en un sitio completamente oscuro.

M. Draper ha hecho una esperiencia muy notable que demuestra que el cloro que ha recibido préviamente la accion de la luz directa se vuelve apto para combinarse con el hidrógeno aun en la oscuridad. MM. Favre y Silbermann han demostrado además, que el cloro que ha recibido la accion directa de los rayos solares, y el que no ha estado sometido á ella, producen efectos caloríficos distintos obrando sobre la potasa bajo condiciones perfectamente idénticas.

Habiendo efectuado sus esperiencias con la mayor escrupulosidad, les han dado por término medio una cantidad de calórico desprendida por la reaccion de 1 gramo de cloro sobre una misma disolucion de potasa en estado de concentracion, representada por las espresiones siguientes:

Cloro insolado	478,85
Cloro no insolado	439,70
Diferencia	39,15

El cloro insolado presenta además una tendencia muy marcada á formar clorato de potasa en disoluciones poco concentradas de esta base, lo cual no se observa en el cloro que no ha estado sometido á la irradiacion solar.

De las esperiencias que acabamos de referir resulta que el cloro esperimenta por parte de la luz modificaciones análogas á las que sufren por parte del calor el azufre y el fósforo, y por parte de la electricidad el oxígeno.

LECCION DECIMASETIMA.

COMBINACIONES DEL CLORO CON EL OXÍGENO.

Combinaciones del cloro con el oxígeno.—Ácidos clórico, perclórico, hipoclórico, cloroso é hipocloroso.—Circunstancias en que se forman estos diferentes compuestos; modos de preparacion, propiedades, composicion.—Combinaciones del cloro con el hidrógeno.—Circunstancias en que se produce esta combinacion; preparacion, propiedades, establecimiento de su composicion por la análisis y por la sintesis. —Preparacion del ácido cloridrico en grande.—Purificacion del ácido del comercio.—Agua régia.—Cloruro de azoe.—Cloruros de azufre.—Cloruros de fósforo.

COMBINACIONES DEL CLORO CON EL OXÍGENO.

§ 218. El cloro forma muchas combinaciones con el oxígeno, que son sumamente instables. Ninguna de ellas puede producirse directamente: y todas menos una se deshacen bajo la influencia de una temperatura inferior á 100 grados. Es cosa muy notable por ser lo contrario de lo que generalmente se observa y que parece deber suponerse, que la combinacion mas rica en oxígeno, la que por consiguiente contiene mayor número de moléculas elementales, es la que menos resiste á la accion del calórico.

Estos diversos compuestos que vamos á estudiar compendiosamente pueden formularse de esta manera:

Acido hipocloroso.	ClO
Acido cloroso.	ClO^3
Acido hipoclórico.	ClO^4
Acido clórico.	ClO^5
Acido perclórico.	ClO^7

Solo la primera y la cuarta de estas combinaciones son las que ofrecen interés: aquella porque es el principio activo de los compuestos conocidos en las artes con el nombre de *cloruros decolorantes*, que se emplean en el blanqueo de las telas de algodon, de cáñamo y de lino; y esta porque sirve de base para la preparacion de todas las demás.

ÁCIDO CLÓRICO.

§ 219. Si se hace pasar una corriente de cloro en esceso por una disolucion concentrada de potasa cáustica se producen cloruro de potasio y clorato de potasa. Este último no tarda en separarse por razon de su escasa solubilidad, formando en el fondo del líquido un depósito de escamas cristalinas, las que por medio de lociones con agua fria pueden quedar completamente exentas del clo-

ruro de potasio que es mucho mas soluble. La reaccion se esplica bien por la ecuacion

$$6KO+6Cl=ClO^5,KO+5ClK.$$

Una vez obtenido el clorato de potasa se puede estraer de él fácilmente el ácido clórico por el procedimiento siguiente. Se disuelve en agua la sal hasta saturarla y se echa en esta disolucion ácido hidrofluosilícico, el cual forma con la potasa una sal insoluble que tiene el aspecto de una jalea trasparente. Como este precipitado apenas se vé en el momento de su formacion, es difícil fijar el momento en que se debe suspender la adicion del ácido, por cuya razon es preciso ponerle en esceso para que sea completa la descomposicion. Echándolo todo en un filtro, pasará un líquido claro que contendrá á la vez ácido clórico, hidrofluosilicato de potasa y el esceso de ácido hidrofluosilícico. Este último se separa con facilidad saturando el líquido con la barita, por cuyo medio se obtendrá hidrofluosilicato de barita insoluble y clorato, que quedará todo en disolucion.

Para aislar el ácido clórico, no hay mas que echar en la disolucion de la sal barítica la suficiente cantidad de ácido sulfúrico para que se apodere de esta base. Se separa por filtracion el sulfato de barita formado, y el líquido claro resultante se evapora bajo el recipiente de la máquina neumática con lo cual resulta el ácido clórico libre.

§ 220. Reducido por evaporacion en el vacío el ácido clórico al mayor estado de concentracion posible, retiene todavía en combinacion agua que no es posible separar sin destruirle. Tiene la forma de un líquido de consistencia de jarabe y color amarillento, que procede de la presencia de una corta cantidad de cloro libre. Se mezcla con el agua en todas proporciones. El calor le descompone en ácidos perclórico é hipoclórico; pero este último, en virtud de su gran instabilidad, se fracciona á esta temperatura en sus dos principios constituyentes, cloro y oxígeno. Bien se deja conocer que un cuerpo que con tanta facilidad se descompone bajo el influjo de un pequeño aumento de temperatura, deberá ceder su oxígeno con bastante rapidez á los cuerpos combustibles, quemándolos inmediatamente como si se espusiesen á la temperatura roja en contacto del aire.

Echadas algunas gotas de este ácido en un papel bien seco le inflaman al momento. Mezclado con alcool le enciende repentinamente; y lo mismo ejecuta con el fósforo y el azufre. El ácido diluido no produce semejantes efectos: dá orígen á fenómenos de oxidacion, pero no se observa combustion viva. Los ácidos sulfuroso, clorídrico, sulfídrico, etc. le descomponen con su contacto, quedando el cloro libre, lo que se esplica por las ecuaciones

$$ClO^5+5SO^2=5SO^3+Cl$$
$$ClO^5+5ClH=5HO+6Cl$$
$$ClO^5+5SH=5HO+Cl+5S$$

Los ácidos saturados de oxígeno, v. g. el azoótico, no ejercen accion sobre el ácido clórico. No enturbia la disolucion de plata, lo cual le distingue del ácido clorídrico y puede servir para reconocer su pureza.

§ 221. Su composicion se deduce del resultado de descomponer por el fuego el clorato de potasa, pues que se fracciona esta sal en oxígeno y cloruro de potasio. Asi se halla que

100 partes de clorato de potasa dan.	60,84 de cloruro de potasio. 39,16 de oxígeno.
60,84 partes de cloruro de potasio contienen. . . .	28,98 de cloro. 31,86 de potasio.

Estos 31,86 de potasio necesitan para convertirse en potasa 6,53 de oxígeno; es decir, la sesta parte de la totalidad del oxígeno desprendido por el clorato.

Contiene, pues, el ácido clórico cinco veces mas oxígeno que la potasa. Luego si representamos la composicion del cloruro de potasio por KCl

$ClO + KO$ será la del clorato de potasa:

y ClO^5 representará por consiguiente el equivalente del ácido clórico seco. Asi hallamos que el ácido clórico contiene

Cloro.	46,98
Oxígeno.	53,02
	100,00

El ácido clórico libre no tiene uso. El clorato de potasa mezclado con los cuerpos combustibles sirve para formar diversas mezclas detonantes.

ÁCIDO PERCLÓRICO.

§ 222. Hemos visto ya que este cuerpo se origina en la descomposicion del ácido clórico por el calor; es, pues, mas estable que este. En efecto se le puede destilar sin alterarle en lo mas mínimo siempre que la operacion se conduzca con lentitud.

El ácido perclórico puede obtenerse fácilmente por medio del perclorato de potasa, sal que se produce en abundancia esponiendo el clorato de potasa á la accion de un calor bien conducido. Efectivamente, cuando se calienta el clorato de potasa empieza por fundirse, despues hierve desprendiendo oxígeno puro; pero al poco tiempo, aunque el fuego conserve igual actividad, la masa se espesa y cesa el desprendimiento de gas. Si se recoje con escrupulosidad el oxígeno nos convenceremos fácilmente de que solo se ha desprendido la tercera parte del que contiene el clorato de potasa. Calentando mas fuertemente el resíduo vuelve á desprenderse mas oxígeno y por último no se obtiene mas que cloruro de potasio.

Fase 1.ª de la operacion . $2(ClO^5,KO) = 4O + ClO^7,KO + ClK$.

Fase 2.ª. . . . . . . $ClO^7,KO + ClK = 8O + 2ClK$.

Tratando con agua hirviendo el resíduo de la primera operacion, el perclorato que se habia disuelto al principio se deposita en forma de un precipitado cristalino á medida que se enfria el líquido, mientras que todo el cloruro de potasio queda en disolucion. Destilando el perclorato de potasa, purificado por locion convenientemente; con ácido sulfúrico al máximum de concentracion, diluido préviamente en la mitad de su peso de agua, pasa al recipiente el ácido perclórico condensándose en forma líquida. Para concentrarle se le coloca en el vacío al lado de una vasija que contenga ácido sulfúrico de 66 grados.

§ 223. Preparado de este modo el ácido perclórico está hidratado, hierve á 140°, destila sin alterarse, enrojece fuertemente el tornasol, y no se descompone por los ácidos, clorídrico, sulfídrico ni sulfuroso. No precipita por las sales de plata, pero sí lo verifica abundantemente por las de potasa.

Se le puede obtener anhidro por la descomposicion espontánea del ácido hipoclórico en vasijas bien secas, bajo la influencia de los rayos solares: entonces se deposita en forma cristalina sobre las paredes.

La composicion del ácido perclórico se establece del mismo modo que la del ácido clórico.

Se halla que contiene

Cloro	38,77
Oxígeno	61,23
	100,00

lo cual conduce á la fórmula

ClO^7.

ÁCIDO HIPOCLÓRICO.

§ 224. Cuando el ácido sulfúrico en su máximum de concentracion actúa sobre el clorato de potasa se desprende un gas amarillo verdoso dotado de un olor característico, que es el *ácido hipoclórico*. Su formacion se puede esplicar por la ecuacion

$$3(ClO^5,KO)+2SO^3,HO=2(SO^3,KO)+ClO^7,KO+2Cl^4+2HO.$$

No se debe hacer esta esperiencia sin grandes precauciones, porque el gas que se produce suele descomponerse con frecuencia con detonacion violenta. Es preciso operar sobre pequeñas cantidades de materia, enfriar préviamente el ácido sulfúrico y poner la mezcla en un tubito cerrado por un estremo. Para cada parte de clorato de potasa se necesitan 4 ó 5 de ácido sulfúrico.

El ácido hipoclórico obtenido bajo la forma gaseosa puede liquidarse con mucha facilidad, para lo cual basta hacer llegar el gas á una probeta rodeada de una mezcla de hielo y sal. Entonces se presenta bajo la forma de un líquido rojo naranjado. Puesto en el baño de ácido carbónico sólido y de éter se solidifica.

El agua disuelve cerca de 20 veces su volúmen de ácido hipoclórico gaseoso. La potasa no forma con él combinacion definida, sino que le descompone produciendo á la vez un clorato y un clorito. El análisis de este compuesto conduce á la fórmula

$$ClO.$$

ACIDO CLOROSO.

§ 225. Este compuesto se origina siempre que se somete el ácido clórico á la accion de los cuerpos desoxidantes.

Para prepararle se introduce en un tubito cerrado por una estremidad, una mezcla de

Acido arsenioso.	15 partes.
Clorato de potasa.	20
Acido azoótico.	60
Agua	20

El ácido arsenioso y el clorato de potasa deben reducirse á polvo fino: se hace una pasta líquida con el agua; despues se añade á la mezcla ácido azoótico diluido en la cantidad de agua que se crea necesaria. Se introduce en seguida la mezcla en el tubo ó baloncito que se tiene cuidado de llenar casi del todo; despues de lo cual se calienta lentamente en baño de maría.

Observando las precauciones indicadas, marcha la operacion con una perfecta regularidad. Como á pesar del mayor cuidado podrian algunas veces producirse sacudidas capaces de romper la vasija, es muy importante para evitar todo accidente cubrir el aparato con un lienzo doblado.

§ 226. Preparado asi el ácido cloroso es un gas de color amarillento verdoso bastante intenso. Su olor es muy irritante. Decolora el tornasol y el índigo. Su densidad es igual á 2,646. Por consiguiente, un litro de este gas pesa 3,43 gr. No se liquida aun bajo la influencia de un frio de —20 grados.

El agua disuelve cerca de 5 ó 6 veces su volúmen: la disolucion saturada tiene un color de yema de huevo intenso. Mancha la piel de color amarillo.

Detona con el azufre, el selenio, el teluro, el fósforo y el arsénico.

El yodo le descompone produciendo cloruro de yodo y ácido yódico. Los metales, en general, no tienen accion sobre el ácido cloroso, aunque el mercurio es una escepcion.

Se une á las bases con las cuales forma compuestos definidos.

Este compuesto contiene en centésimas:

Cloro	59,64
Oxígeno.	40,36
	100,00

lo cual conduce á la fórmula:

$$ClO^3.$$

ÁCIDO HIPOCLOROSO.

§ 227. Hemos visto antes que cuando se hace llegar un esceso de cloro á una disolucion concentrada de potasa, se deposita una sal bajo la forma de escamas brillantes, mientras que el líquido retiene cloruro de potasio en disolucion. Si se reemplaza el líquido alcalino precedente por una disolucion diluida; si se tiene cuidado por otra parte de no emplear un esceso de cloro; se obtiene tambien, como antes, cloruro de potasio: pero no se produce ácido clórico, sino que en su lugar se forma un compuesto de equivalentes iguales de cloro y oxígeno, al que se dá el nombre de *ácido hipocloroso.*

Esta mezcla de cloruro de potasio y de hipoclorito de potasa que acabamos de originar, constituye el agua de Javel del comercio. Tiene unas propiedades decolorantes muy enérgicas, debidas al ácido hipocloroso.

La reaccion que dá orígen á estos productos, puede espresarse por medio de la ecuacion:

$$2KO+2Cl=ClO,KO+ClK.$$

Si se reemplaza la potasa por una base mas débil, por el óxido rojo de mercurio, por ejemplo, no se forma hipoclorito sino mas bien ácido hipocloroso libre. Se pueden emplear dos métodos segun que se quiera obtener una disolucion de ácido hipocloroso ó anhidro.

En el primer caso se introduce en un gran frasco de cloro el óxido de mercurio diluido en una pequeña cantidad de agua. El color de la atmósfera interior del frasco se debilita gradualmente, y acaba por desaparecer bien pronto cuando la reaccion esté terminada. Si para cada 2 equivalentes de cloro no se emplea mas que uno de óxido mercurial, se produce ácido hipocloroso y cloruro de mercurio: si la cantidad de cloro queda la misma se duplica la proporcion del óxido mercurial y se produce ácido hipocloroso, pero esta vez se origina oxicloruro de mercurio.

Las dos siguientes ecuaciones lo indican:

$$2Cl+HgO=HgCl+ClO$$
$$2Cl+2HgO=HgO,HgCl+ClO.$$

El agua que tenia en suspension el óxido de mercurio retiene ahora en disolucion el ácido hipocloroso y tiene propiedades decolorantes muy enérgicas; pero contiene además cloruro mercurial, de modo que no se obtiene mas que un producto muy impuro.

§ 228. Puede conseguirse anhidro y puro haciendo actuar una corriente (fig. 40) muy lenta de cloruro seco sobre óxido de mercurio obtenido de la precipitacion de una de sus sales, v. g. el azoato, por medio de un esceso de potasa. Se lava con cuidado el depósito amarillo que se forma, se seca á una temperatura que no debe esceder de 300°, y despues se introduce en un tubo de vidrio colocado horizontalmente y á cuya estremidad se adapta un tubo encorvado.

El cloruro formado queda en el tubo y el ácido hipocloroso se desprende en forma gaseosa. Si se hace entrar el gas en un matraz enfriado por medio de una mezcla de hielo y de sal, se condensa en forma de un líquido rojo y subido que hierve á +20 grados.

La densidad de este cuerpo es igual á 2,977. Su olor participa de los del

cloro y del yodo: su vapor es irritante. Es mas pesado que el agua. El arsénico, el fósforo, el potasio y el antimonio, se queman en él con llama y con esplosion: detona por la accion del calor, á veces basta pasar por él una lima para que detone.

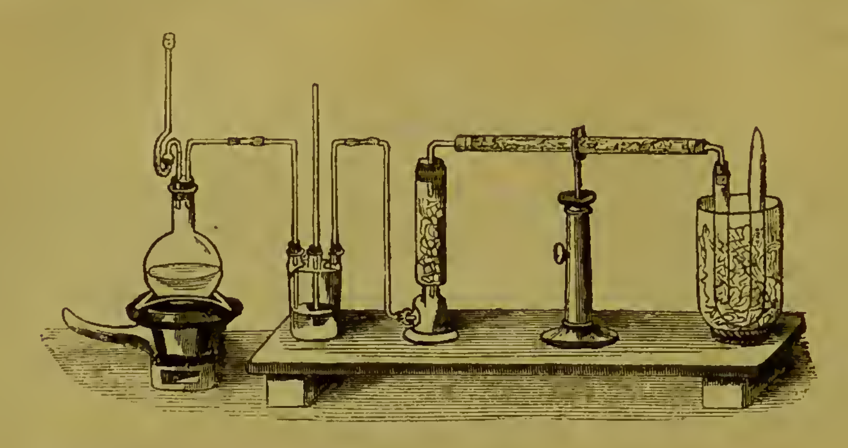


Figura 40.

El agua disuelve 200 veces su volúmen, y esta disolucion es amarilla, de olor de agua de Javelle, y dotada de propiedades oxidantes y decolorantes muy enérgicas: asi es que transforma instantáneamente el sulfuro de plomo en sulfato. Desorganiza la piel produciendo un dolor bastante vivo: destruye las materias colorantes de naturaleza orgánica, cuya accion es debida á la vez al cloro y al oxígeno que contiene.

El ácido hipocloroso se une con el agua produciendo un hidrato cuyo olor es menos intenso que el del gas.

El ácido clorídrico descompone rápidamente el ácido hipocloroso dando orígen á cloro y agua como lo demuestra la ecuacion siguiente:

$$ClO+ClH=HO+2Cl.$$

§ 229. La análisis del ácido hipocloroso demuestra que contiene en 100 partes

Cloro.	81,59
Oxígeno	18,41
	100,00

Su densidad determinada directamente por la esperiencia prueba que un volúmen de este gas contiene medio volúmen de oxígeno por cada uno de cloro.

En efecto;

si á la densidad del cloro	2,440
se añade la mitad de la del oxígeno . . .	0,553
resultará.	2,993

cantidad muy aproximada al número 2,997.

ÁCIDO CLORÍDRICO.

§ 230. El cloro, cuya afinidad con el hidrógeno es de las mas enérgicas, segun hemos dicho en la leccion precedente, no forma con él mas que una combinacion que tenga bastante estabilidad. No es un caso particular este resultado que ofrece el cloro en su union con el hidrógeno, antes bien es notable por ser bastante general. Cuando se encuentran uno en presencia de otro dos cuerpos dotados de afinidades enérgicas, la esperiencia enseña que en efecto no

se unen sino en muy pocas proporciones, y que además los compuestos resultantes se resisten sobremanera á la descomposicion. Si por el contrario los dos cuerpos son solicitados recíprocamente por afinidades muy débiles, forman por lo comun multitud de combinaciones que se destruyen á la menor influencia. Las combinaciones del cloro con el oxígeno nos ofrecen un ejemplo notable de esto.

El cloro puede combinarse directamente con el oxígeno, ya por la influencia del calórico, ya por la de la luz: pero por sencillo que sea este procedimiento seria impracticable tratando de preparar grandes masas de ácido clorídrico para los usos artísticos ó para los laboratorios.

La naturaleza nos presenta abundantemente la sal marina, que no es mas que un compuesto de cloro y de sodio; y con ella se prepara todo el ácido clorídrico que se consume en las artes, reemplazando el equivalente de sodio que contiene por otro de hidrógeno.

Fácilmente se obtiene este resultado haciendo actuar el ácido sulfúrico concentrado sobre la sal marina.

La reaccion que se produce es bien sencilla y puede esplicarse así:

$$NaCl+SO_3,HO=SO^3,NaO+ClH.$$

El agua del ácido se descompone, verificándose un cambio entre el metal del cloruro y el hidrógeno, en virtud del cual queda en libertad el ácido clorídrico. Como el agua disuelve en grandes proporciones este gas, la disolucion se recoje en campanas sobre mercurio.

§ 231. Cuando está puro, es un gas incoloro que enrojece fuertemente la tintura de tornasol. Su olor es picante y sofocante; apaga los cuerpos en combustion; su densidad es 1,247, por consiguiente un litro de él pesa gr. 1,612. Este gas, que no presenta fenómeno ninguno particular cuando se le introduce en una campana de aire perfectamente seco, esparce humos densos en contacto de la atmósfera.

Este resultado se esplica fácilmente al recordar que el aire contiene cierta cantidad de vapor de agua: en efecto, por la gran afinidad que tiene con este el ácido clorídrico se apodera del vapor que encuentra en el aire formando un compuesto dotado de una tension mas débil que la del agua pura, y que se precipita desde luego en forma de una especie de niebla.

Este gas puede liquidarse mediante una presion y un frio convenientes. El calor rojo intenso no le descompone. Una série de chispas eléctricas solo le descomponen parcialmente.

§ 232. La composicion del ácido clorídrico puede establecerse por medio de la análisis y de la síntesis.

Para determinarla por la análisis se debe operar del modo siguiente. Se introduce en una campana encorvada, puesta sobre mercurio y llena de este metal, un volúmen determinado de gas clorídrico, 100 centímetros cúbicos por ejemplo; se hace entrar en su parte encorvada, por medio de una varilla de hierro, un glóbulo de potasio y se calienta con una lámpara de alcool.

El potasio descompone completamente el ácido clorídrico apoderándose de todo el cloro y deja el hidrógeno en libertad. Si se mide el gas que queda despues de la operacion se vé que no ocupa mas que el volúmen de 50 centímetros. Por consiguiente el ácido clorídrico encierra segun esto la mitad de su volúmen de hidrógeno.

Rebajando de la densidad del gas clorídrico . .	=1,2470
la mitad de la del hidrógeno	=0,0346
queda	1,2154
que representa sensiblemente la mitad de la del cloro . .	$=\frac{2,440}{2}=1,220$

Ahora para averiguar la cantidad de cloro y de hidrógeno contenidos en 100 partes en peso de ácido clorídrico, basta hacer las proporciones siguientes:

$$1,247 : 1,2154 :: 100 : x \quad x = 97,27$$
$$1,247 : 0,0046 :: 100 : y \quad y = 2,73$$

Es decir, que el ácido clorídrico encierra

Cloro.	97,27
Hidrógeno	2,73
	100,00

§ 233. Esta composicion puede comprobarse por la síntesis fácilmente. Al hablar en la última leccion de las propiedades del cloro hemos hecho ver que bajo la influencia de la luz difusa este gas se combina con el hidrógeno, lentamente es verdad, pero por completo. Utilizando esta propiedad, vamos á hallar un medio fácil y seguro de establecer la composicion que buscamos.

Para ello se toman un balon y un frasco de igual capacidad, y tales que el cuello de aquel entre á frote en el de este. Se llena el frasco de cloro puro y seco, y el balon de hidrógeno igualmente puro y seco, lo cual es fácil, pues que sabemos la gran diferencia que hay entre la densidad del aire y la de estos dos gases. Llenos perfectamente ambos vasos se pone el balon sobre el frasco ajustando sus cuellos: los gases se mezclan, y no tarda en debilitarse el color del cloro. Cuando presenta un viso muy ténue la mezcla, se puede esponer sin peligro el aparato á la accion directa de los rayos solares para terminar la reaccion. Abriendo entonces los vasos sobre mercurio se vé que no ha variado su volúmen. De modo que uniéndose el hidrógeno y el cloro han producido un compuesto gaseoso, cuyo volúmen se conserva igual, no variando la presion. Podemos asegurarnos tambien de que no han quedado cloro ni hidrógeno libres en el aparato porque el gas es incoloro, no altera el mercurio y además es absorbido completamente por el agua. Nos manifiesta, pues, esta esperiencia como la anterior que el ácido clorídrico resulta de la union de volúmenes iguales de cloro y de hidrógeno: de manera que lo mismo la análisis que la síntesis están acordes en que 1 volúmen de gas clorídrico es igual á medio volúmen de cloro, mas medio de hidrógeno.

234. El agua á 4° y bajo la presion de 0,76 m. disuelve cerca de 480 veces su volúmen de ácido clorídrico: la densidad de esta disolucion es igual á 1,21. La disolucion saturada esparce humos por su esposicion al aire, lo cual proviene de que desprende contínuamente ácido gaseoso, pues que colocada en una atmósfera indefinida que no contenga ácido clorídrico, se halla como en el vacío segun la ley de difusion de los gases.

Vamos á esponer un cuadro que dá á conocer la proporcion en peso de ácido clorídrico contenida en 100 partes de disoluciones acuosas de determinadas densidades.

Densidades	1,21 =	73 de gas para	100 de agua.
id.	1,19 =	59	id.
id.	1,16 =	45	id.
id.	1,13 =	33	id.
id.	1,11 =	27	id.

La absorcion del gas clorídrico por el agua se verifica de una manera instantánea. Se demuestra fácilmente poniendo una campana llena de él en la cuba de mercurio sobre una salvilla colocada préviamente dentro, hasta que la cubra el metal: despues pasa todo á un lebrillo lleno de agua, de modo que la salvilla quede en su fondo. El mercurio contenido en la probeta y en la salvilla se opone á la comunicacion del gas con el agua; pero si se levanta brúscamente la campana, el agua se precipita con tal prontitud que muchas veces se rompe la probeta con el choque. Para que esta esperiencia salga bien, es menester que

el gas esté perfectamente puro, porque en efecto la menor burbuja de aire que contenga basta por su fuerza de resorte para que disminuya la violencia del choque é impida que se rompa la campana.

El hielo se funde en el ácido clorídrico, se liquida y le absorve.

La disolucion del ácido clorídrico saturada en frio y cuya densidad está representada por 1,21, tiene una composicion que puede espresarse por la fórmula

$$ClH + 6HO.$$

Espuesta al aire esta disolucion pierde una gran parte del gas que contiene y por último dá un producto, cuya composicion puede representarse por la fórmula

$$ClH + 12HO.$$

En fin, esta disolucion, sometida á la accion del calor, deja desprender una nueva porcion de gas; pero el desprendimiento cesa pronto y en seguida empieza á destilar un líquido ácido que presenta hasta el fin una composicion constante. Este líquido, cuya densidad es 1,11 y que hierve á la temperatura de 110° presenta la composicion

$$ClH + 16HO$$

que es un hidrato definido muy estable. Si á este líquido ácido se añade un esceso de agua y despues se destila, pasa en los primeros momentos agua ligeramente ácida, el líquido se concentra al mismo tiempo que la temperatura de ebulicion se eleva hasta los 110°, en cuyo caso destila íntegramente el hidrato definido $ClH + 16HO$.

Cuando se determina la densidad del vapor de esta combinacion se reconoce que el agua y el ácido se unen sin condensarse.

§ 235. Para preparar la disolucion del gas clorídrico, se usa el aparato de Woulf. A este efecto se introduce en un balon de capacidad de 1 á 2 litros sal marina fundida en pedazos del tamaño de una avellana, y despues se echa ácido sulfúrico en pequeñas porciones sobre esta sal por medio de un tubo en S que sirve al mismo tiempo de tubo de seguridad.

El tubo por el que se desprende el gas comunica primero con un frasco de pequeñas dimensiones que se designa con el nombre de *frasco de locion* destinado á retener los vapores de ácido sulfúrico que podria arrastrar el gas al desprenderse. Se disponen á continuacion de este frasco otros de tres bocas y de mayores dimensiones que se llenan hasta sus tres cuartas partes de agua. Los tubos que conducen el gas á estos diversos frascos deben sumerjirse algunos milímetros en el agua que contienen, porque siendo mas densa la disolucion que el agua pura, resulta que á medida que esta se satura, se precipita al fondo de la vasija y se halla reemplazada por una nueva capa de agua pura.

Operando de este modo se evita un aumento de presion que á nada contribuiria.

§ 236. En las artes se prepara tambien esta disolucion haciendo actúar el ácido sulfúrico concentrado sobre la sal marina; pero en vez del balon de vidrio que sirve de generador se emplean grandes cilindros de fundicion colocados horizontalmente en un horno, de los que por medio de tubos pasa el gas á unos bombones de grés de gran capacidad y mediados de agua.

El ácido líquido del comercio nunca es puro: por lo general contiene ácido sulfúrico, ácido sulfuroso y sesquicloruro de hierro.

Se le pueden quitar fácilmente estos productos introduciendo en él algunas burbujas de cloro, que bajo la influencia del agua transforma el ácido sulfuroso en ácido sulfúrico; se añade en seguida cloruro de bario que se apodera del ácido sulfúrico produciendo sulfato de barita y cediendo ácido clorídrico: y despues se destila hasta obtener cuando mas las nueve décimas partes del producto. De este modo resulta un líquido incoloro que es ácido clorídrico perfectamente puro.

§ 237. Los cuerpos no metálicos no obran de modo alguno sobre el ácido clorídrico. Los metales ejercen sobre él una accion análoga á la que tienen sobre el agua: por lo general le descomponen los que descomponen esta á una temperatura inferior al rojo vivo.

Los óxidos metálicos descomponen el ácido clorídrico: su oxígeno tiende á unirse con el hidrógeno de este para formar agua, mientras el metal se combina con el cloro. En el caso de que sean protóxidos tendremos:

$$MO+ClH=HO+MCl.$$

Si en vez de protóxidos fuesen bióxidos, pueden ocurrir dos casos: el oxígeno del óxido forma siempre agua uniéndose con el hidrógeno del ácido; pero es posible que el metal no sea capaz de producir con el cloro que ha quedado libre un cloruro correspondiente al óxido, y entonces se desprende una porcion de cloro. Pueden espresarse estos dos casos por las ecuaciones

$$MO^2+2ClH=2HO+MCl$$
$$MO^2+2ClH=2HO+MCl+Cl.$$

Por lo general cuando se espone el ácido clorídrico á la accion de un óxido cuyo metal no es susceptible de formar un cloruro correspondiente, parte del cloro del ácido clorídrico queda libre y se desprende. Esta propiedad nos proporciona, segun hemos visto en la leccion anterior, un modo de obtener cloro.

§ 238. El ácido clorídrico produce en la disolucion de las sales de plomo un precipitado blanco, soluble en un esceso de agua: con las sales de oxídulo de mercurio dá precipitado blanco que no se disuelve en un esceso de agua, pero que sí lo verifica fácilmente si se introduce cloro en esceso en el líquido que le cubre. Por último en las sales de plata origina un precipitado blanco, completamente insoluble en el agua, ya sea pura, ya sea clorada ó bien acidulada con el ácido azoótico, pero que se disuelve con la mayor facilidad en el amoniaco. Este precipitado blanco no tarda en tomar color violado-negruzco con la influencia de la luz.

AGUA RÉGIA.

§ 239. Cuando un metal de la última seccion, tal como el oro ó el platino, se halla en presencia del ácido azoótico ó del clorídrico, no se verifica accion alguna. Pero si se mezclan estos dos ácidos desaparecen prontamente el oro y el platino convirtiéndose en cloruros. ¿Qué es lo que sucede en su contacto? Basta examinar con atencion la mezcla, para cerciorarse de que se hallan en libertad cloro y vapores nitrosos, lo cual esplica la accion de esta mezcla sobre los metales citados. La ecuacion siguiente espresa esto perfectamente:

$$AzO^5+ClH=AzO^4+Cl+HO.$$

De modo que el agua régia es á la vez un reactivo oxidante y clorurante.

Además del cloro y del vapor nitroso que quedan al descubierto se producen otros cuerpos particulares descubiertos por M. Baudrimont, y cuyas propiedades dió á conocer en detall M. Gay-Lussac.

El primero de estos cuerpos está representado por la fórmula

$$AzO^2Cl^2$$

que como se vé corresponde al vapor hipoazoótico.

El segundo se representa por esta otra

$$AzO^2Cl.$$

Por consiguiente al actúar el ácido clorídrico sobre el azoótico se forma una mezcla de cloro, ácido cloronitroso y ácido cloronítrico. Si en esta mezcla se introduce un metal inatacable por cualquiera de ellos, solo, v. g., el oro; este se apodera del cloro que ha quedado al descubierto, mientras que se desprenden

los vapores cloronítricos y cloronitrosos. No es pues posible considerar estos como constituyendo el principio activo del agua régia, segun se habia creido.

CLORURO DE AZOE.

§ 240. Al hablar de la accion del cloro sobre el amoniaco, § 114, hemos hecho ver que mientras esta sustancia estaba en esceso se desprendia azoe formándose sal amoniaco, al paso que despues de la completa saturacion del gas alcalino se producia un líquido oleoso muy instable y que detona con suma violencia, que es el cloruro de azoe. La formacion de este compuesto se puede esplicar fácilmente por la ecuacion

$$ClH,AzH^3+6Cl=4ClH+AzCl^3.$$

Este compuesto se obtiene con facilidad echando una disolucion concentrada de cloruro de sodio en un embudo de tubo estrecho y sumerjido por su estremidad en una cápsula que contenga mercurio. Por medio de una bombilla se vá echando sobre este líquido una disolucion de sal amoniaco con precaucion para que no se mezcle con él, y se hacen llegar al medio de este líquido burbujas de cloro una á una. No tarda en producirse cloruro de azoe que en forma de gotas oleosas cae en la disolucion de sal marina sin alterarla. Luego que se ha reunido cierta cantidad de este líquido en el fondo del embudo, se tapa con el dedo el tubo, y sacándole del mercurio se quita el dedo y se recibe el líquido en frascos de vidrio delgados para que si se produce una esplosion no corra peligro el operador.

CLORURO DE AZUFRE.

§ 241. El cloro forma con el azufre dos combinaciones que se obtienen directamente. Cuando se hace pasar una corriente de cloro seco, sobre azufre á su temperatura de fusion, se vé á este liquidarse gradualmente. Por este medio resultan dos productos distintos, segun que el azufre está en esceso relativamente al cloro, ó este lo está respecto de aquel. La composicion de estos productos se representa por las fórmulas

$$S^2Cl \text{ y } SCl.$$

CLORUROS DE FÓSFORO.

§ 242. El cloro forma con el fósforo dos combinaciones definidas que corresponden á los ácidos fosforoso y fosfórico.

Se preparan del mismo modo que los cloruros de azufre. Se ponen fragmentos de fósforo en una retorta tubulada (fig. 41) en la que se hacen entrar burbujas de cloro desecado cuidadosamente. La combinacion se verifica con un gran desprendimiento de calor y el fósforo se inflama. Mientras está en esceso se vé producir un líquido incoloro que corre á lo largo de las paredes del cuello de la retorta: líquido que puede recojerse adaptando al cuello un recipiente que se tiene cuidado de enfriar. Se purifica por medio de una nueva rectificacion.

Si se continúa haciendo llegar cloro al aparato, el líquido desaparece bien pronto dejando una sustancia amarillenta cristalizada menos volátil que se deposita sobre las paredes de la retorta. Esta sustancia se purifica destilándola de nuevo.

La composicion de ambos productos se espresa por las fórmulas:

$PhCl^3$ para el compuesto líquido,

$PhCl^5$ para el sólido.

El agua produce en contacto con estos cuerpos notables resultados. Asi si

se hace caer el primer compuesto gota á gota en un vaso que contenga agua destilada, se le vé al principio caer al fondo del vaso como un aceite pesado; despues se manifiesta una reaccion viva, se desprenden vapores ácidos y puede demostrarse en el líquido la presencia de los ácidos clorídrico y fosforoso. El compuesto sólido se conduce de un modo análogo, solo que en este último caso el ácido fosforoso se halla reemplazado por el ácido fosfórico.

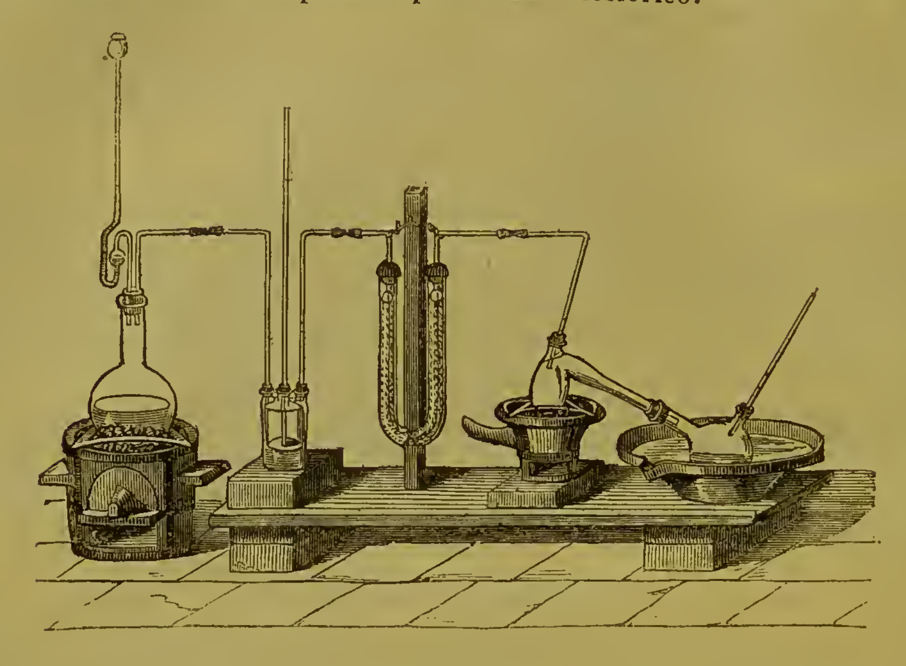


Figura 41.

Ambas reacciones pueden espresarse por medio de las dos ecuaciones siguientes:

$$PhCl^3+3HO=3ClH+PhO_3$$
$$PhCl^5+5HO=5ClH+PhO^5.$$

§ 243. La densidad del vapor del percloruro de fósforo presenta una anomalía singular si le consideramos como un simple compuesto de cloro y fósforo.

En efecto, dando la esperiencia directa el número 3,650 para la densidad del vapor de este cuerpo, será necesario considerar su equivalente como formado de la union de 1 volúmen de vapor de fósforo y de 10 de cloro condensados en 8 volúmenes.

Asi es que si á 1 volúmen de vapor de fósforo. = 4,320
añadimos 10 vol. de cloro . . = 24,400

obtendremos. 28,720

$$\frac{28,720}{8}=3,69$$

número que dividido por 8 dá.

Segun el modo de conducirse el percloruro de fósforo con ciertos compuestos, se puede deducir que el cloro se halla bajo dos formas muy distintas; lo que me ha conducido á considerar á este cuerpo como un compuesto de cloro y de cloruro de fósforo $PhCl^3$ en iguales volúmenes. La fórmula del percloruro de fósforo deberia escribirse entonces del modo siguiente:

$$PhCl^3,Cl^2=8 \text{ vol.}$$

Lo cierto es que si se hace obrar sobre esta sustancia vapor de agua, ácido sulfídrico ó gas amoniaco, se obtienen una série de compuestos á que la análisis asigna las fórmulas siguientes:

$PhCl_3,O_2$, cloróxido de fósforo = 4 vol.
$PhCl^3,S^2$, clorosulfuro de fósforo = 4 vol.
$PhCl^3,(AzH^2)^2$ cloramiduro de fósforo,

que no difieren como se vé del percloruro de fósforo sino por la sustitucion de 2 equivalentes de oxígeno, de azufre ó de amidógeno, AzH^2 en vez de 2 moléculas de cloro. Admitiendo para el percloruro de fósforo una constitucion semejante, que justifica plenamente, como despues veremos, su manera de ser con un gran número de sustancias orgánicas, he hecho desaparecer la anomalía que presenta la densidad de su vapor.

CLORURO DE ARSÉNICO.

El cloro forma con el arsénico un solo compuesto que corresponde al ácido arsenioso. Este producto se obtiene, ya haciendo obrar directamente el cloro sobre el arsénico, ya destilando esta sustancia con sublimado corrosivo. En estado de pureza es un líquido muy pesado, venenoso, que hierve á la temperatura de 132° y cuya composicion se espresa por la fórmula :

$$AsCl^3 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Este compuesto corresponde perfectamente como se vé al cloruro de fósforo

$$PhCl^3 = 4 \text{ vol. vap.}$$

LECCION DECIMAOCTAVA.

BROMO.—YODO.—FLUOR.

Preparacion y propiedades del bromo.—Acido brómico.—Acido bromídrico; propiedades, preparacion, análisis.—Estraccion y propiedades del yodo, aplicaciones.—Acido yodídrico.—Fluor.—Acido fluorídrico.—Grabado sobre el vidrio.

BROMO.

§ 244. Este cuerpo, cuyo descubrimiento se debe á M. Balard, es un líquido que presenta un color rojo negruzco en masa, y rojo de jacinto cuando está en capas delgadas. Su olor penetrante es muy fétido, de donde le viene su nombre. Su sabor es urente. Puesto encima de la piel la tiñe de amarillo y la cauteriza. Ataca enérgicamente la mayor parte de las materias orgánicas. Es un cuerpo que es preciso manejar con precaucion, porque su vapor es irritante y ataca vivamente los órganos de la respiracion.

La densidad del bromo líquido es sensiblemente triple de la del agua: en efecto, es de 2,97. Este cuerpo se congela á —20° en forma de una masa cristalina, agrisada, de aspecto hojoso. Hierve á 63 grados. La densidad de su vapor es igual á 5,393. Un litro de este vapor pesa por consiguiente 7,0055 gr. La tension del vapor de bromo es considerable aun en frio, asi es que una gota de este líquido echada en un frasco se volatiliza con mucha rapidez y llena toda su capacidad de un gas rutilante de color parecido al del ácido hipoazoótico. Puesta una bujía en este vapor, se apaga á los pocos instantes despues de dar orígen á diversos fenómenos que hemos indicado al tratar del cloro.

El bromo es poco soluble en el agua: pero se disuelve en bastante proporcion en el alcool y el éter; mas en este último caso no se limita á disolverse en el líquido sino que le ataca poco á poco. Cuando el bromo se halla en presencia del agua á la temperatura de 0 grados, forma con este líquido un hidrato definido que cristaliza: estos cristales persisten hasta 20 grados.

El bromo decolora la tintura de tornasol, la tinta ordinaria y la disolucion de añil en el ácido sulfúrico, al modo que lo verifica el cloro: y se conduce del mismo modo que él con las materias orgánicas, sin mas diferencia que la diversa energía. El peso de su equivalente referido al hidrógeno es 80.

§ 245. El bromo se encuentra en las aguas del mar en estado de bromuro de sodio y bromuro de magnesio; pero en cantidad tan pequeñísima que seria imposible estraerle directamente. Si por el contrario se recojen las aguas de

las salinas de las que se haya separado la mayor parte del cloruro de sodio que tenia en disolucion el agua del mar, es fácil comprobar la existencia de una gran cantidad de él en lo que se llama *aguas madres de las salinas*, que son las que se benefician en las artes para la estraccion del bromo. Para esto se introduce en ellas cloro, que por su mayor afinidad con los metales desaloja de sus combinaciones al bromo. Si se añade al líquido cierta proporcion de éter y se agita, este se apodera de todo el bromo. Dejándolo en reposo se forman dos capas; la inferior, que apenas tiene color solo, contiene indicios de bromo, mientras que en la superior estará casi la totalidad de él en disolucion en el éter.

Si se agita el éter saturado de bromo con una disolucion de potasa cáustica, no tarda en desaparecer el color; y por evaporacion se obtiene una mezcla de bromato de potasa y de bromuro de potasio. Se calcina esta mezcla, con lo que se desprende oxígeno, y en último resultado se obtiene bromuro de potasio puro. De este es de donde se estrae el bromo.

Para ello se sigue un procedimiento fundado en el que hemos descrito para la preparacion del cloro, reducido á poner en una retorta una mezcla de peróxido de manganeso y de bromuro de potasio pulverizados: se añade un ligero esceso de ácido sulfúrico diluido en la mitad de su peso de agua. La reaccion que tiene lugar puede esplicarse por la ecuacion

$$BrK+MnO^2+2SO^3,HO=SO^3,KO+SO^3,MnO+2HO+Br.$$

Quedan en la retorta por resíduo los dos sulfatos; y el bromo destila en forma de vapores que se recojen en un recipiente rodeado de hielo machacado. Como al desprenderse el bromo, arrastra consigo necesariamente cierta cantidad de vapor acuoso, se le priva de él separándole con una bombilla y destilándole sobre cloruro de calcio fundido.

ÁCIDO BRÓMICO.

§ 246. El bromo no forma mas que una combinacion con el oxígeno, la cual por sus propiedades y composicion corresponde al ácido clórico.

Se prepara descomponiendo una disolucion de bromato de barita por una cantidad conveniente de ácido sulfúrico. Libre el ácido brómico se le separa por filtracion del sulfato de barita que se forma al mismo tiempo. Por la evaporacion en el vacío seco se obtiene un líquido en forma de jarabe que es el ácido brómico hidratado.

La composicion de este ácido se establece como la del ácido clórico, descomponiendo el bromato de potasa por el calor: asi se ha averiguado que el ácido brómico contiene

Bromo.	66,67
Oxígeno.	33,33
	100,00

lo cual corresponde á la fórmula

$$BrO^5.$$

ÁCIDO BROMÍDRICO.

§ 247. El bromo forma con el hidrógeno una combinacion definida que corresponde al ácido clorídrico. La union de estos dos cuerpos puede hacerse tambien directamente bajo la influencia del calor ó de la luz; pero es mas difícil de realizar y jamás es completa. Además, el ácido bromídrico, una vez producido, dista mucho de presentar la estabilidad de que goza el ácido clorídrico: se destruye fácilmente bajo la influencia de muchas sustancias oxigenadas. Asi es que

mientras el ácido sulfúrico concentrado no ejerce accion en caliente sobre el ácido clorídrico, descompone por el contrario, aunque parcialmente, el bromídrico: apoderándose su oxígeno de cierta cantidad de hidrógeno del ácido bromídrico, queda en libertad otra proporcion correspondiente de bromo. Por esta razon es imposible preparar esta combinacion siguiendo un método análogo al que hemos descrito para la preparacion del ácido clorídrico. En efecto, en este caso el gas siempre arrastraria cierta cantidad de vapor de bromo.

El bromuro de fósforo $PhBr^3$ nos proporciona el medio de obtener fácilmente esta combinacion por su reaccion sobre el agua, en razon de las afinidades respectivas que tienen sus compuestos con los elementos del agua.

En efecto, el fósforo tiende á apoderarse de su oxígeno para formar ácido fosforoso, mientras que el hidrógeno se dirije sobre el bromo para producir ácido bromídrico. La reaccion puede esplicarse así:

$$PhBr + 3HO = PhO^3 + 3BrH.$$

En lugar de preparar espresamente el bromuro de fósforo para hacerle actúar en seguida sobre el agua, es preferible operar del modo siguiente: Se toma un tubo abierto por las dos estremidades y encorvado á la lámpara en forma de una M inversa (fig. 42): en la curvatura B se introducen fragmentos de fósforo y de vidrio quebrantado humedecido préviamente, colocando uno y otro en capas alternativas: en la parte A se pone cierta cantidad de bromo y despues se tapa la estremidad E con un buen tapon y la otra C con un corcho perforado, para adaptarle un tubo á propósito para recojer gases. Dispuesta la esperiencia de este modo, se calienta ligeramente el bromo el cual reduciéndose á vapor descompone el agua bajo la influencia del fósforo, quedando en el tubo el ácido fosforoso mientras que el bromídrico se desprende en estado gaseoso, y se recoje en frascos ó campanas en el baño hidrárgiro-neumático.



Figura 42.

§ 248. Preparado de esta suerte el ácido bromídrico es un gas incoloro muy picante y que humea al aire. Su densidad es igual á 2,730; por consiguiente un litro de él pesa gr. 3,547. Se liquida y se solidifica por la accion de un frio intenso. El agua le disuelve en grandes cantidades. El oxígeno le descompone con lentitud: y el cloro repentinamente.

§ 249. La análisis del ácido bromídrico se practica del mismo modo que la del clorídrico por medio de la campana encorvada y el glóbulo de potasio. Así se halla que

1 vol. de ác. bromídrico contiene 1|2 vol. de hidróg. + 1|2 vol. de vap. de bromo.

El ácido bromídrico está formado en peso, de:

Bromo.	98,78
Hidrógeno	1,22
	100,00

YODO.

§ 250. A Mr. Courtois, salitrero de París, es á quien se debe el descubrimiento de esta sustancia que tanto interesa al químico, al físico y al médico: pero M. Gay-Lussac es quien ha hecho el estudio de sus mas importantes propiedades.

En estado sólido el yodo tiene la forma de escamitas cristalinas dotadas de brillo metálico y cuya densidad es 4,948. Se le puede obtener en forma de oc-

taedros prolongados bastante voluminosos, abandonando al contacto del aire una disolucion concentrada de ácido yodídrico: este se descompone bajo la influencia del oxígeno atmosférico produciendo agua, que se une á la disolucion, y yodo que se disuelve al principio á favor del ácido yodídrico tiñendo el líquido de color pardo; pero que continuando sin cesar la descomposicion, llega necesariamente una época en que saturada la disolucion se vá depositando gradualmente el yodo en forma de cristales regulares. Su fractura es grasa: se reduce á polvo con facilidad. Tiene olor débil de cloro, y destruye como este las materias colorantes orgánicas. Tiñe la piel de amarillo, pero la mancha no es subsistente.

Se funde á 107°, resolviéndose en un líquido pardo oscuro casi negro: entra en ebulicion entre 175 y 180°, esparciendo abundantes vapores de color violado intensos á lo que debe el nombre con que se le designa.

El yodo, no solamente esparce vapores á las temperaturas indicadas antes, sino á cualquiera otra, lo cual se comprueba fácilmente poniendo una lámina de plata ó de plaqué sobre una capa de yodo sólido á distancia de algunos centímetros: entonces se observa á los pocos minutos que la lámina está cubierta de una capa de yoduro sumamente delgada. Utilizando estas placas cubiertas de una capa de un grueso inapreciable de yoduro argéntico, fué como logró Daguerre por primera vez reproducir imágenes de todo género, colocando aquellas en el foco de una cámara oscura y sometiéndolas despues á diversas manipulaciones que esplicaremos mas adelante.

§ 251. M. Niepce de San Victor ha demostrado hace pocos años una propiedad muy notable de los vapores del yodo, y es la de dirijirse á lo negro de un grabado ó de un escrito con preferencia á lo blanco. Esta propiedad nos dá el medio de reproducir grabados ó dibujos esponiéndolos por algunos minutos á la accion de los vapores de yodo y aplicándolos en seguida sobre papel almidonado ligeramente humedecido de antemano: el dibujo aparece de color azul, solo que sale al reves. Si la accion se prolongase mas tiempo, tambien se impregnarian de yodo los blancos del papel: pero la esperiencia enseña que si la esposicion solo dura algunos minutos, el yodo se fija solo en las partes negras. Las plumas de urraca, que presentan una mezcla de blanco y negro, dan resultados semejantes: y lo mismo sucede con diversas mezclas que pueden hacerse con sustancias negras y blancas.

El yodo relativamente á los dibujos de relieve tiene tambien la propiedad de dirijirse á los puntos de realce con preferencia á los bajos: esta esperiencia se puede comprobar de un modo concluyente en un timbre seco.

§ 252. La densidad del vapor de yodo se ha hallado igual á 8,716: por consiguiente un litro de este vapor pesa gr. 11,322.

El agua pura disuelve cerca de $\frac{1}{7000}$ de su peso de yodo, produciendo una disolucion pardo-clara: si está saturada de yoduro de potasio ó de sódio, disuelve mucha mayor cantidad; y lo mismo sucede si contiene ácido yodídrico.

El yodo es mas soluble en el alcool, y esta disolucion es de color pardo-oscuro. El éter tambien le disuelve en gran cantidad; y lo verifican igualmente bastante bien los aceites grasos y volátiles, aunque á la larga los modifica.

El cloro, el bromo y el yodo, que tienen analogías tan notables bajo el punto de vista químico, pueden caracterizarse del modo siguiente: El yodo tiene menos afinidad con el hidrógeno que el bromo, y con mucha mas razon que el cloro: pero relativamente al oxígeno sucede precisamente lo contrario. El yodo ejerce tambien reaccion sobre las sustancias orgánicas hidrogenadas; pero mas dificilmente que el bromo y el cloro. Una de sus reacciones mas curiosas es la del color azul de violeta intenso que desarrolla en contacto del almidon: reaccion sencilla, fácil de ejecutar y que puede utilizarse para descubrir los vestigios mas ligeros de yodo en una disolucion. Este procedimiento se ha empleado con ven-

taja para reconocer la presencia de pequeñas cantidades de yodo que existen en estado de yoduro en la sal marina que corria en el comercio en algun tiempo.

§ 253. El uso del yodo ha adquirido gran importancia en la terapéutica en razon de la feliz aplicacion que un hábil médico de Génova, M. Coindet, ha hecho de él para el tratamiento del bocio. Pero como el yodo es una sustancia venenosa, no puede administrarse sino en dósis muy pequeñas, con muchas precauciones y vigilancia. El yodo introducido en la economía aunque sea en cantidades mínimas, pero continuadas, llega al fin á alterar la mas vigorosa constitucion. Esta sustancia se emplea además, como sabe todo el mundo, para la preparacion de las placas en daguerreotipía.

§ 254. El yodo no se encuentra en la naturaleza en estado libre, sino en estado de yoduro de potasio, de sódio ó de magnesio, ya en las aguas del mar ó en las algas que crecen en ellas. Tambien se halla en las aguas de bastantes manantiales salados. Se ha indicado su presencia en estado de yoduro de plata en ciertas localidades. Por último, M. Chatin, en estos últimos años ha demostrado la existencia del yodo en la atmósfera, en el agua de los manantiales, de los rios y arroyos y en las plantas que vejetan en ellos.

§ 255. Si se calcinan los fucus y varecs que crecen á orillas del mar, la materia orgánica se destruye completamente y se obtiene una ceniza que contiene yoduros metálicos que puestos en contacto con el cloro se descomponen; de donde resultan cloruros que quedan disueltos, mientras que el yodo se deposita bajo la forma de un polvo negruzco. Se recoje el depósito, se destila y se obtiene finalmente el yodo en forma de escamitas. Es preciso hacer con cuidado esta operacion y no dejar que penetre el cloro mas que burbuja á burbuja, porque de otro modo despues de apropiarse la totalidad del metal se apoderaria del yodo, perdiéndose asi el fruto de la operacion. Se puede tambien preparar calentando un yoduro alcalino con el ácido sulfúrico concentrado en un aparato destilatorio. Basta mantener por algun tiempo la mezcla á la temperatura de la ebulicion para que salga todo el yodo. Esta sustancia viene entonces á condensarse en la alargadera ó en el recipiente que se adapta á la retorta, bajo la forma de escamitas cristalinas. Parece á primera vista, segun lo que hemos dicho con motivo de la accion recíproca del cloruro de sódio y del ácido sulfúrico, que deberia formarse ácido yodídrico y no yodo, pero como este ácido se descompone por el ácido sulfúrico concentrado y caliente se deduce que no pueden producirse mas que vestigios de él.

La reaccion puede espresarse por medio de la ecuacion siguiente:

$$IK+2SO^3,HO=SO^3KO+SO^2+2HO+I.$$

COMBINACIONES DEL YODO CON EL OXÍGENO.

§ 256. El yodo forma con el oxígeno muchas combinaciones definidas que corresponden á los ácidos hipoclórico, clórico y perclórico. No entraremos en el estudio de estos compuestos, contentándonos con formularlos:

Acido hipoyódico. . . .	IO^4
Acido yódico	IO^5
Acido hiperyódico . . .	IO^7

ÁCIDO YODÍDRICO.

§ 257. Es un gas incoloro: su olor picante y sofocante es análogo al del ácido clorídrico; apaga como este los cuerpos en combustion; y por iguales razones que él esparce humos densos al aire. La densidad de este gas es 4,445; por consiguiente un litro pesa 5,771 gr. Se liquida á un frio muy intenso y aun se solidifica. En estado sólido es incoloro, trasparente y presenta el aspecto del hielo.

Se descompone á una temperatura elevada, separándose sus dos elementos, y á la larga tambien lo verifica aun á la temperatura ordinaria. El oxígeno le descompone fácilmente aun en frio produciendo agua y yodo. El aire obra del mismo modo. Asi utilizando esta accion del oxígeno sobre el ácido yodídrico hemos podido procurarnos yodo muy bien cristalizado. El cloro y el bromo le descomponen repentinamente produciendo ácido clorídrico y bromídrico y quedando el yodo á descubierto.

La mayor parte de los metales le descomponen; el mismo mercurio verifica su descomposicion á la temperatura ordinaria, asi es que no puede recojerse este gas en la cubeta de mercurio en probetas llenas de este metal como sucede con el ácido clorídrico. Para llenar frascos ó probetas de gas yodídrico se opera como con el cloro, aprovechando su gran densidad.

§ 258. El gas yodídrico se disuelve en proporciones considerables en el agua; la disolucion saturada esparce humos al aire. En vez de hacer llegar el gas al agua para preparar esta disolucion es preferible operar del modo siguiente. Se pone en suspension en el agua el yodo reducido á polvo fino: despues se hace pasar al través del líquido una corriente de ácido sulfídrico. El yodo en virtud de una afinidad preponderante para con el hidrógeno desaloja al azufre produciendo ácido yodídrico que se disuelve á medida que se forma. Se tiene cuidado de agitarle de tiempo en tiempo con una varilla de vidrio á fin de que el yodo y el ácido sulfídrico estén constantemente en contacto. Cuando la totalidad del yodo ha desaparecido se calienta el líquido para desalojar el esceso de ácido sulfídrico y reunir el azufre. Echando por último el líquido sobre un filtro pasa un producto claro, que no es mas que la disolucion privada de toda materia estraña. Si se calienta esta disolucion, se concentra; y se obtiene por último una combinacion definida de ácido yodídrico y de agua muy estable, que hierve á la temperatura de 128° y cuya composicion se representa por la fórmula

$$IH+11HO.$$

Esta disolucion acuosa de ácido yodídrico puede disolver una gran proporcion de yodo; si está muy concentrada toma una cantidad de yodo cuádruple de la que contiene, y si diluida otro tanto solamente. De modo que si se echa agua en la primera disolucion, las 3|4 partes de yodo se precipitarán: en el segundo caso no se forma ningun precipitado por grande que sea la cantidad de agua añadida.

§ 259. El ácido yodídrico se obtiene en forma gaseosa por medio de una reaccion fundada en la que nos ha dado el gas bromídrico. Al efecto se toma un tubito cerrado por un estremo, en el fondo del cual se pone una capa de yodo que se cubre de fragmentos de vidrio mojados préviamente con un poco de agua; despues se echan encima algunos pedazos de fósforo. Se introducen asi sucesivamente capas de yodo y fósforo, separadas una de otra con vidrio mojado, hasta que el tubo esté enteramente lleno. Se adapta entonces á su orificio un tapon provisto de un tubo encorvado que se sumerje en una probeta ó en un frasco lleno de aire seco.

Calentando el tubo en baño de maría se ponen bien pronto en contacto el yodo y el fósforo; pero hallándose en presencia del agua, se descompone esta inmediatamente; su oxígeno se dirije sobre el fósforo para formar ácido fosforoso, mientras su hidrógeno, uniéndose con el yodo, forma ácido yodídrico.

La ecuacion siguiente espresa perfectamente esta reaccion:

$$Ph+3I+3HO=PhO^3+3IH.$$

YODURO DE AZOE.

§ 260. Con el nombre de yoduro de azoe se designa un compuesto sólido muy detonante que se obtiene haciendo reaccionar una disolucion acuosa de

amoniaco sobre el yodo reducido á polvo. Basta triturar el yodo en medio del líquido amoniacal por algunos minutos para que la reaccion se verifique completamente. Se echa el polvo negro que resulta sobre un filtro, despues se lava con cuidado con agua débilmente amoniacal. Esta materia desecada detona con violencia con poco que se roce. Segun las recientes análisis de M. Bineau, este compuesto contiene hidrógeno y deberia representarse por la fórmula

$$AzHI^2$$

lo que equivaldria á un amoniaco en el que dos equivalentes de hidrógeno se hallasen reemplazados por dos equivalentes de yodo.

YODUROS DE FÓSFORO.

§ 261. El yodo forma con el fósforo dos compuestos definidos sólidos y cristalizables, que se obtienen por la combinacion directa. No conviene hacer obrar ambas sustancias unas sobre otras porque en este caso la reaccion es viva; se desprende calor y hay riesgo de herirse. Es preferible para dar orígen á estos productos disolver sucesivamente los dos cuerpos que los constituyen en el sulfuro de carbono y enfriar el líquido. Si no está el yodo en esceso se obtienen cristales prismáticos voluminosos de color rojo naranjado y cuya composicion se espresa por la fórmula

$$PhI^2.$$

Si se emplea un esceso de yodo se obtienen cristales irregulares de color rojo intenso que tiene el aspecto de láminas hexágonas y pueden espresarse por la fórmula

$$PhI^3.$$

Cualquiera que sea el esceso de yodo que se emplee no puede llegarse á producir el compuesto correspondiente al percloruro y al perbromuro.

FLUOR.

§ 262. Se designa en química bajo este nombre un cuerpo simple cuya existencia es hipotética y que se considera como el radical de los fluoruros. Son tan enérgicas las afinidades de este cuerpo para con los demás, que ataca á todos los que pueden servir para fabricar vasijas en que recojerle. Así es que no resisten á su accion el vidrio, la porcelana, la plata, el platino, y solo el fluoruro de calcio es el que puede servir para contenerle; pero esta sustancia no es muy comun y ofrece bastantes dificultades para tallarse. Aunque no haya podido aislarse hasta el dia sino de un modo muy efímero y se ponga en duda su existencia en estado libre, sin embargo sus combinaciones presentan una analogía tan considerable con las del cloro, que no puede mirarse como dudosa la existencia de un cuerpo simple que forma con el hidrógeno otro que tiene mucha analogía con el ácido clorídrico y que por esta razon se designa con el nombre de *ácido fluorídrico*.

ÁCIDO FLUORÍDRICO.

§ 263. Este compuesto se prepara por un método análogo al que hemos descrito para la preparacion del ácido clorídrico; solo que en vez de emplear el cloruro de sódio se emplea el fluoruro de calcio; sustancia muy esparcida en la naturaleza y conocida por los mineralojistas con el nombre de *espato fluor*. Tratado este último con un esceso de ácido sulfúrico concentrado deja desprender ácido fluorídrico. La reaccion se representa por la ecuacion siguiente:

$$CaFl+SO^3,HO=SO^3,CaO+FlH.$$

Esta descomposicion no podria efectuarse en vasijas de vidrio porque las atacaria prontamente el ácido fluorídrico. Hay que recurrir, pues, á vasijas metálicas; pero no pueden emplearse el hierro y el cobre en razon de la accion enérgica que el ácido ejerce sobre ellas: el platino podria convenir, pero el precio de este metal es muy elevado. Ordinariamente se emplea una retorta de plomo (fig. 43) que se compone de dos partes, una que presenta la forma de

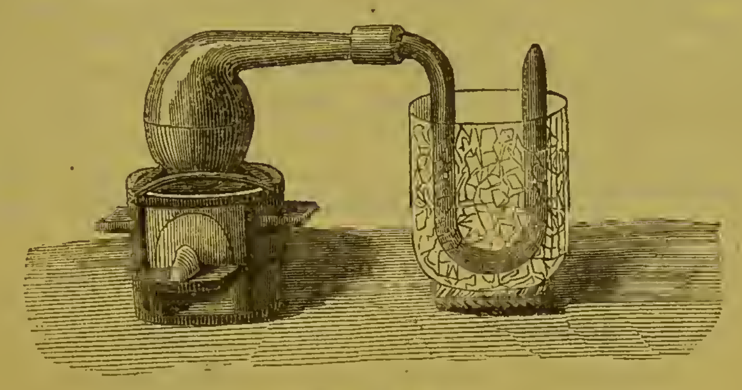


Figura 43.

una cápsula y hace veces de caldera, en la cual se introduce la mezcla de ácido y de fluoruro: se pone encima la otra que sirve de capitel y que se tiene cuidado de enlodar con la primera con mucha precaucion. El cuello de esta retorta encaja en un tubo encorvado tambien de plomo que se enfria por medio de una mezcla de hielo y sal: en este recipiente viene á condensarse el ácido. Para evitar que se funda la retorta en el caso en que se caliente mucho en algun punto, se emplea como intermedio un baño de arena con lo que desaparece completamente este inconveniente.

§ 264. El ácido recojido de este modo es líquido, incoloro y esparce al aire humos densos. Su olor es vivo y picante; enrojece fuertemente la tintura de tornasol. Entra en ebulicion hácia los 260 grados. Su densidad es 1,06. Produce al combinarse con el agua un desprendimiento de calor considerable; asi cuando se dejan caer algunas gotas en este líquido se percibe un silbido parecído al que produciria el sumerjir un hierro enrojecido. Este producto líquido no es el verdadero ácido fluorídrico, es un hidrato muy estable.

Este ácido es muy cáustico y muy difícil de manejar. Cuando está concentrado basta una sola gota para producir una quemadura muy dolorosa y difícil de curar, la cual llega á originar siempre una fiebre intensa, pudiendo ocasionar la muerte si se estendiese á una superficie algo grande. Cuando está diluido en agua las quemaduras que produce son menos peligrosas, pero es necesario tomar grandes precauciones al manejarlo.

En el comercio se conserva en botellas de plomo, pero se corroen prontamente: seria preferible usar vasijas de platino.

§ 265. Se emplea el ácido fluorídrico para el grabado sobre vidrio. Dos métodos pueden seguirse en esta operacion; ya el emplear el ácido diluido en agua, ya el hacer reaccionar su vapor. Si por ejemplo se quiere graduar un tubo de vidrio, se empieza por cubrirle en toda su longitud de un barniz como el que emplean los grabadores sobre acero; despues con un punzon de este metal se trazan las divisiones sobre el barniz de modo que quede el vidrio descubierto en las partes que se quiera atacar, y se echa una gota de ácido diluido. De un modo análogo se operaria si se quisiera grabar sobre una placa de vidrio; pero este procedimiento presenta el inconveniente de que el ácido socava, por decirlo asi, pequeños cilindros en el vidrio en las partes que no están cubiertas de barniz, lo que hace que la division sea menos limpia; asi es preferible esponer

el tubo en una atmósfera de gas ácido fluorídrico. Este último ataca con menos energía al vidrio y las divisiones son igualmente visibles porque la superficie del vidrio queda áspera y no hace, por decirlo así, mas que quitarle el pulimento.

Este ácido no puede analizarse directamente: sin embargo, puede establecerse su composicion partiendo del fluoruro de calcio. En efecto, tratando un peso determinado de esta materia por el ácido sulfúrico concentrado, el ácido fluorídrico se desprende y se obtiene por resíduo sulfato de cal. Estando conocida la composicion de esta sal, las tablas de equivalentes permiten deducir de ella la cantidad de calcio que contiene y que necesariamente se hallaria contenida en el peso del fluoruro analizado. Por diferencia se deduciria el peso del fluor. Conociendo el peso del calcio que contiene el sulfato de cal, se conoce necesariamente el peso del oxígeno que está combinado con él y por consiguiente el peso correspondiente del hidrógeno que se ha unido al fluor.

Asi se halla que el ácido clorídrico contiene en cada 10 partes:

Fluor	94,93
Hidrógeno	5,07
	100,00

LECCION DECIMANOVENA.

BORO.—SILICIO.

Preparacion del boro.—Acido bórico.—Estraccion del ácido bórico natural; su preparacion por medio del borax.—Fluoruro de boro.—Acido fluobórico.—Cloruro de boro.—Sulfuro de boro.—Silicio.—Acido silícico.—Diversos hidratos formados por el ácido silícico.—Fluoruro de silicio.—Acido hidrofluosilícico.—Cloruro de silicio.—Bromuro de silicio.—Sulfuro de silicio.

BORO.

§ 257. Este cuerpo, que no existe mas que en estado de combinacion en la naturaleza, es un polvo de color pardo verdoso, infusible y fijo, sin olor ni sabor, completamente insoluble en todos los vehículos.

Calentado en contacto del aire, se apodera del oxígeno, desarrolla mucho calor y se transforma en ácido bórico: no podria oxidarse sin embargo por este medio de una manera completa porque el ácido bórico que se produce forma en razon de su fácil fusion, una especie de barniz que preserva del contacto del aire al boro que no está alterado. Los cuerpos oxidantes le transforman igualmente en ácido bórico.

El boro se estrae del ácido bórico. Para ello se empieza por fundirle; despues se mantiene por algun tiempo á una temperatura elevada para privarle de toda el agua que pueda retener; y en seguida se reduce á polvo fino que se introduce con el potasio en un crisol de platino disponiendo estos dos cuerpos por capas alternativas. Se calienta con algunas áscuas con lo que se manifiesta muy pronto una accion muy viva y queda terminada la esperiencia. En esta reaccion, el potasio se apodera de una porcion de oxígeno del ácido bórico y se transforma en potasa que se une al ácido bórico no alterado. Tratando con agua la masa fria, el borato de potasa se disuelve solo, y el boro se separa bajo la forma de un polvo fino de color pardo que se recoje sobre un filtro y se seca despues de lavarle convenientemente.

Se puede reemplazar con ventaja para esta preparacion el ácido bórico por el fluoruro doble de boro y de potasio. Esta sustancia bien seca y reducida á polvo fino se introduce en un crisolito de porcelana con potasio, colocando estos cuerpos por capas alternativas como en la esperiencia precedente. Se calienta ya con algunas ascuas, ya con una lámpara de alcool, y no tarda en verificarse la reaccion. Cuando está terminada, se deja enfriar la materia; despues se lava sobre un filtro con agua destilada mezclada con alcool, obteniéndose asi el boro en estado pulverulento.

ÁCIDO BÓRICO.

§ 268. El boro no forma con el oxígeno mas que una combinacion que es el ácido bórico. Puede obtenerse por la union directa de los dos cuerpos que le constituyen, pero no es este el procedimiento que se emplea.

Por espacio de mucho tiempo se ha sacado este ácido del borax, compuesto que se halla en gran abundancia en algunas localidades, especialmente en ciertos lagos de la India y que no es mas que borato de sosa. A este efecto se disuelve la sal en agua hirviendo hasta que esté saturada y se echa en la disolucion ácido clorídrico que forma al reaccionar sobre la sosa cloruro de sódio y agua; al enfriarse el líquido, el ácido, poco soluble á la temperatura ordinaria, se deposita bajo la forma de anchas láminas cristalinas. Se lava este producto con agua fria, se seca, se funde para quitar los últimos vestigios del ácido que ha servido para verificar su precipitacion y que no podria quitarse por simples lociones. Se trata, en fin, por agua hirviendo, de la cual se separa cristalizado por medio del enfriamiento.

§ 269. El ácido bórico se halla en gran abundancia en estado de libertad en la naturaleza. De este ácido bórico en bruto se saca todo el que se consume en los laboratorios ó en las artes, sin recurrir ya al borax. En algunos sitios de la Toscana se desprenden de las grietas del terreno chorros de vapor que contienen ácido bórico, ácidos sulfídrico y clorídrico, azufre, sal amoniaco y otras materias. Condensándose el vapor de agua en la superficie del suelo forma unos pequeños lagos pantanosos á los que se dá el nombre de *lagonis*. Al rededor de estos centros de irrupcion se construyen estanques de mampostería engredados por todo su interior (V. las láminas) á los que se hace llegar el agua de los manantiales cercanos. Asi se obtienen disoluciones mas ó menos cargadas de ácido bórico.

Estas disoluciones se evaporan aprovechando el calor que resulta de la condensacion de los chorros de vapor á que se dá el nombre de *sufioni*. Se hace pasar sucesivamente el agua del primer estanque C, por medio de una reguera *b*, á otro semejante C′ en el que se le deja 24 horas. Desde este segundo pasa por otra reguera *b*′ á un tercero C″, desde el cual, por último, pasa de la misma manera á otro cuarto C‴. Al salir de este último se traslada la disolucion á unos depósitos D y D′ en los que se la deja por espacio de 24 horas para que puedan depositarse la mayor parte de las sustancias térreas. Se decanta el líquido que sobrenada en una série de calderas de plomo E, E′, E″, E‴, á las que se hace llegar el vapor de un sufioni para acabar la evaporacion.

Asi se obtiene ácido bórico en bruto, que se pone á escurrir en canastos de mimbre que se trasladan en seguida á secadores calentados con el vapor de los sufionis. En los laboratorios ó en las artes, se purifica el ácido bórico por medio de nuevas cristalizaciones.

En las fábricas de la Toscana, que son en número de nueve, se producen cada año 750,000 quilógr. lo menos de ácido bórico cristalizado.

§ 270. El ácido bórico puro es incoloro. Cristaliza en prismas que retienen 3 equivalentes de agua y que tienen por fórmula

$$BoO^3+3HO.$$

Calentados estos cristales á mas de 100°, pierden los dos tercios de agua que contienen y dan el compuesto

$$BoO^3,HO$$

y abandonan el resto á la temperatura roja.

El ácido bórico se funde al rojo cereza y presenta el aspecto de un líquido viscoso y trasparente análogo al vidrio fundido, pudiéndose estirar

como este en hilos muy finos. El ácido bórico vitrificado y espuesto al aire absorve agua y se vuelve opaco.

Aunque el ácido bórico es fijo á una temperatura elevada, puede volatilizarse fácilmente en una corriente de vapor. Tal es el resultado que se observa cuando se destila en una retorta de vidrio una disolucion acuosa ó alcoólica de ácido bórico. Esta propiedad esplica la presencia de este cuerpo en cantidades notables en los sufionis de la Toscana.

§ 271. El ácido bórico forma al unirse con algunos óxidos, vidrios de diverso color. Con el óxido de cobre produce un color azul verdoso: con el de cobalto, azul: con el sesquióxido de cromo, verde oscuro. Bastan algunos vestigios de óxido de manganeso para que se produzca un vidrio rojo violado. Estos colores sirven para caracterizar los diferentes óxidos.

Fundándose por una parte, en la propiedad que posee el ácido bórico de disolver por la via seca todos los óxidos metálicos, y por otra en la volatilidad de este ácido á una temperatura muy elevada, M. Ebelmann ha ideado un método de cristalizacion muy ingenioso. Disolviendo alúmina en un esceso de ácido bórico fundido y abandonando la mezcla á la elevada temperatura de un horno de porcelana, durante una cochura completa, se volatiliza gradualmente el ácido bórico, dejando por resíduo alúmina en cristales idénticos al *corindon* natural. Si en vez de alúmina pura se espone al mismo tratamiento una mezcla de alúmina y de magnesia en las proporciones que constituyen la *espinela*, se obtienen octáedros regulares, cuya composicion es

$$MgO,Al^2O^3$$

y que por sus propiedades físicas y químicas son idénticos á este mineral.

§ 272. El ácido bórico es algo soluble en alcool y su disolucion arde con llama verde característica que permite reconocer pequeñas cantidades de este ácido. Tambien se disuelve en el espíritu de madera y entonces dá á la llama un color verde mas pronunciado, lo cual depende de que esta tiene por sí menos color que la del alcool.

Los cuerpos no metálicos no tienen accion alguna descomponente sobre el ácido bórico, aun á la temperatura mas elevada, á no ser que intervenga una afinidad doble. Asi es como el cloro y el carbon que aisladamente no ejercen accion sobre este ácido, le atacan con energía cuando obran simultáneamente. Hágase pasar una corriente de cloro seco, por ejemplo, por una mezcla de ácido bórico y de carbon á la temperatura roja, y entonces el carbon se unirá al oxígeno, formando óxido de carbono, mientras que el cloro, dirijiéndose sobre el boro, dá orígen á un cloruro de boro, volátil.

§ 273. El potásio y el sódio descomponen el ácido bórico al rojo incipiente apoderándose de su oxígeno y dejando en libertad el boro, sobre cuya reaccion se funda la preparacion de este.

100 partes de agua á 10° disuelven 2 de ácido bórico cristalizado.
100 — — á 100° — 8 — — —

Una disolucion de ácido saturada á la temperatura de la ebulicion, deja, por consiguiente, las tres cuartas partes del mismo al pasar á la temperatura ordinaria.

Esta disolucion tiene un sabor ácido poco sensible, y comunica á la tintura de tornasol un color rojo vinoso, como lo hacen los ácidos débiles. Casi todos los ácidos desalojan al bórico de sus combinaciones á la temperatura ordinaria: por el contrario, al calor rojo él desaloja de las suyas á los ácidos mas enérgicos, lo cual depende de su estremada fijeza.

§ 274. La composicion del ácido bórico se puede averiguar quemando en el oxígeno ó en el aire un peso conocido de boro. Rebajando despues del peso del ácido formado, el del boro empleado, tendremos el del oxígeno. Por este medio hallamos que este ácido contiene en 100 partes

Boro.	31,2
Oxígeno..	68,8
	100,0

Cuya composicion se espresa por la fórmula BoO^3.

FLUORURO DE BORO.

§ 275. El boro forma con el fluor una composicion gaseosa que se obtiene calentando al rojo en una retortita de porcelana, ó en un cañon de fusil, una mezcla de dos partes de espato fluor (fluoruro de cálcio) y una de ácido bórico fundido; ó mejor, calentando en un baloncito de vidrio una mezcla de espato fluor y de ácido bórico con un esceso de ácido sulfúrico concentrado. Las proporciones que deben tomarse, son 1 de ácido bórico fundido, 2 de fluoruro de cálcio y 12 de ácido sulfúrico al máximum de concentracion.

Estas dos reacciones pueden esplicarse por medio de las dos ecuaciones siguientes:

$$BoO^3+3(CaFl)=3CaO+BoFl^3$$

$$BoO^3+3(CaFl)+3(SO^3,HO)=3(SO^3CaO)+3HO+BoFl^3$$

§ 276. Este compuesto, cuyo descubrimiento se debe á MM. Gay-Lussac y Thenard, es un gas incoloro, de olor sofocante y dotado de un sabor fuertemente ácido. No ejerce accion sobre el vidrio. Su densidad es 2,312.

Es el gas mas ávido de agua que se conoce, pues que en efecto esta disuelve por lo menos 700 veces su volúmen de él. Llenando de él una campana y trasladándola al baño hidroneumático, por lo regular se rompe. A esta gran afinidad que tiene con el agua son debidos los humos densos que esparce al aire. Por razon de esta propiedad puede servir el fluoruro de boro para reconocer los menores vestigios de agua en un gas. Es tan considerable la afinidad del fluoruro de boro con el agua, que si se introduce en él una tira de papel bien seco, se carboniza á consecuencia de la formacion de cierta cantidad de agua producida á espensas del oxígeno y del hidrógeno que entran en la constitucion del papel.

§ 277. El fluoruro de boro ejerce una reaccion con el agua, de la cual resulta una combinacion definida á la que se ha dado el nombre de *ácido fluobórico*. Se obtiene haciendo pasar por agua una corriente de fluoruro de boro hasta la completa saturacion, por cuyo medio se obtiene una especie de ácido doble representado por la fórmula

$$BoO^3,3FlH.$$

Este ácido, cuya densidad es 1,58, tiene una consistencia siruposa como el ácido sulfúrico, y ennegrece como él los cuerpos de naturaleza orgánica dejando la descubierto sus partes carbonosas.

CLORURO DE BORO.

§ 278. Es un gas incoloro, de olor muy picante, y que esparce al aire humos densos. El agua le disuelve en grandes proporciones, descomponiéndole brevemente en ácido clorídrico y bórico.

Ejerce una viva reaccion sobre el alcool y el espíritu de madera, produciendo combinaciones etéreas que estudiaremos mas adelante.

Puede obtenerse, bien sea calentando el boro en una atmósfera de cloro puro y seco, ó bien tratando el boruro de hierro por el cloro, ó finalmente haciendo pasar una corriente de cloro seco por una mezcla íntima de ácido bórico y carbon. En este último caso el cloruro resultante está mezclado con una gran cantidad de óxido de carbono.

Su composicion se espresa por la fórmula

$$BoCl^3.$$

SULFURO DE BORO.

§ 279. Este compuesto se obtiene calentando al rojo vivo el boro en el vapor de azufre, ó sometiendo el ácido bórico á la influencia del azufre y del carbon á una temperatura elevada. El mejor procedimiento que se puede emplear para obtenerle consiste en hacer pasar vapores de sulfuro de carbon por una mezcla íntima de ácido bórico y de negro de humo calentado al rojo vivo.

Preparado asi el sulfuro de boro es sólido, de color blanco lijeramente amarillento, amorfo las mas veces, y otras cristalizado formando penachos poco brillantes.

Su olor picante y sulfuroso á la vez se parece á los del cloruro de azufre y cloruro de cianógeno gaseoso: ataca fuertemente los ojos.

El sulfuro de boro descompone el agua con energía: hace que se desprenda ácido sulfídrico y al mismo tiempo se deposita ácido bórico juntamente con una corta cantidad de azufre.

La composicion del sulfuro de boro se espresa por la fórmula

$$BoS^3.$$

Como se vé, corresponde al ácido bórico.

SILICIO.

§ 280. Este es uno de los cuerpos esparcidos con mas abundancia en la naturaleza, pero jamás se le encuentra aislado. Combinado con el oxígeno constituye el ácido silícico que libre, ó unido á las bases, es una de las sustancias mas comunes que presenta la corteza sólida del globo.

El ácido silícico se descompone como el bórico, por el potasio ó el sodio, pero su descomposicion es mas dificil y no llega á obtenerse silicio puro sino con mucho trabajo. Por el contrario se le obtiene con facilidad calcinando una mezcla de potasio y de fluoruro doble de potasio y de silicio. Se descompone el fluoruro doble, y queda en libertad el silicio separado del fluoruro de potasio. Se trata el producto con agua que disuelve el fluoruro alcalino, y el silicio se deposita en forma de polvo sutil, que se recoje sobre un filtro, se lava y se seca.

El silicio preparado de este modo es un polvo de color de avellana oscuro sin brillo metálico. Es infusible y fijo como el boro, é insoluble como él en todos los vehículos conocidos. Bajo esta forma, es mal conductor del calórico y de la electricidad. Calentado en el oxígeno á una temperatura elevada, se une con este gas; pero jamás es completa la combinacion, porque cubriendo el ácido silícico formado parte del silicio, se opone á que continúe la accion del oxígeno sobre él. Tambien á una alta temperatura descompone el silicio el hidrato de potasa: se apodera de su oxígeno, se desprende hidrógeno y resulta silicato de potasa. Cuando se calienta una mezcla de azoato de potasa y de silicio pulverulento, se manifiesta una accion muy enérgica, produciéndose tambien silicato de potasa.

§ 281. Tratando el siliciuro de aluminio por el ácido clorídrico concentrado é hirviendo, se desprende hidrógeno de mal olor, y se obtiene un depósito formado de láminas brillantes, de aspecto metálico enteramente semejantes á las limaduras de platino, y que se diferencia esencialmente por sus propiedades esteriores del silicio preparado por el método antedicho.

Si se hacen llegar vapores de cloruro de silicio sobre sódio calentado á la temperatura roja en capsulitas de platino, y se trata la masa por el agua, se obtiene silicio dotado de las propiedades que hemos dicho arriba: pero si se escojen en la masa las porciones que no están adheridas á la capsulita, se introducen en un crisol muy refractario, mezcladas con sal marina ó con cualquier otro fundente que no ejerzá accion sobre el silicio, y se calientan á una temperatura bastante elevada para que se volatilice la mayor parte del fundente; resultan dos especies de productos diversos, segun la temperatura y la naturaleza del fundente.

Puede obtenerse por este medio silicio grafitoide y silicio fundido; y este último con frecuencia cristalizado.

El silicio cristalizado presenta una manifiesta analogía con el hierro oligisto ligeramente irisado. Su forma no permite medirse con precision, porque las caras de los cristales son siempre curvas: pero se parece completamente esta forma á la del diamante. El silicio en este estado corta el vidrio y no tiene ninguna de las propiedades del silicio comun.

Tiene, pues, el silicio como el carbono, segun veremos en la leccion siguiente, tres formas bien distintas, á saber:

1.ª El silicio pulverulento de Berzelius, que corresponde al carbon comun.

2.ª El silicio grafitoide, que corresponde al grafito y se obtiene en las mismas circunstancias que el grafito artificial.

3.ª El silicio cristalizado, que es el análogo del diamante.

COMBINACION DEL SILICIO CON EL OXIGENO.

ÁCIDO SILÍCICO Ó SÍLICE.

§ 282. El silicio solo forma una combinacion con el oxígeno, la cual nos ofrece con profusion la naturaleza. En estado libre constituye el cristal de roca, el cuarzo, la ágata, el ópalo, la arena cuarzosa, el pedernal, etc. Unido el sílice con la potasa, la sosa, la cal y el óxido de hierro, forma un gran número de rocas: entra además en proporciones considerables en la composicion de las arcillas: se le encuentra tambien en disolucion en las aguas de ciertos manantiales asi como en los Geysers de Islandia.

Existe igualmente en muchas plantas y con especialidad en los bambús y los tallos de las cereales.

El sílice anhidro natural ó artificial tiene las propiedades siguientes: Es una sustancia blanca, inodora, insípida, infusible á las temperaturas que pueden producirse en nuestros hornillos; pero capaz de fundirse á la temperatura del soplete de glas oxígeno é hidrógeno y á la que se produce entre los polos de carbon de una fuerte pila.

El sílice es insoluble en agua pura, en las disoluciones alcalinas y aun en los ácidos concentrados: solo el ácido fluorídrico le ataca, y los álcalis tambien á una temperatura elevada.

§ 283. Los metaloides no ejercen accion alguna sobre el sílice aun poniéndolos en presencia de este cuerpo á altas temperaturas; pero si se hacen intervenir á la vez dos de estos cuerpos, de los que uno tenga afinidad para con el silicio y otro para con el oxígeno, siempre hay descomposicion. Asi el cloro y el carbono que por sí solos no obran sobre el sílice, dan óxido de carbono y cloruro de silicio cuando se los hace actuar juntos.

Ciertos metales, especialmente el hierro, atacan al sílice en presencia del carbon; en cuyo caso se forman siliciuros metálicos.

El sílice es un ácido tan débil que ni aun hace tomar á la tintura azul de tornasol el color rojo vinoso; lo cual proviene de su completa insolubilidad en el agua: asi que los ácidos, aun los mas débiles, pueden descomponer la disolucion de los silicatos de potasa y sosa precipitando el ácido silícico: pero en razon de su fijeza, puede él á su vez desalojar los ácidos mas fuertes de su combinacion con las bases operando á una temperatura elevada.

Los ácidos sulfuroso y bórico precipitan el sílice de la disolucion de un silicato alcalino; y aun el ácido carbónico tambien le precipita. El bicarbonato de sosa precipita igualmente el sílice de su disolucion, en cuyo caso se forma carbonato neutro y el sílice se separa, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$KO,SiO^3+2CO^2,KO=2(CO^2,KO)+SiO^3.$$

§ 284. Se obtiene artificialmente el sílice en los laboratorios calentando á una temperatura muy elevada arena blanca con un esceso de hidrato ó carbonato de potasa. En este caso se obtiene un silicato de potasa muy básico, enteramente soluble en agua, y cuya solucion se designaba antiguamente con el nombre de *licor de guijarros*. Echando ácido clorídrico en este líquido en pequeñas porciones hasta que se manifieste una reaccion ácida; el ácido silícico que queda entonces libre, se precipita bajo la forma de una materia blanca, de aspecto gelatinoso, que se disuelve con facilidad en agua cargada de ácido clorídrico.

El estado de concentracion del silicato alcalino y la manera de echar el ácido ejercen una influencia considerable sobre la separacion del sílice. Cuando se echa ácido clorídrico gota á gota en una disolucion medianamente concentrada de silicato de potasa, se forma un precipitado de sílice insoluble, mientras que si se echa de una vez un esceso de ácido, el sílice queda enteramente disuelto. Lo mismo sucede cuando se echa una disolucion de silicato de potasa en un esceso de ácido clorídrico. Resulta de aqui que el sílice no se disuelve en los ácidos enérgicos mas que en estado naciente: en este caso la afinidad que existe entre las moléculas del sílice y las del ácido, es sin duda mas poderosa que la fuerza de cohesion que tiende á reunirlas y á formar partículas insolubles.

Esta materia gelatinosa es un hidrato en proporciones definidas de ácido silícico. Despues de desecada en el vacío ó en aire seco, esta gelatina se transforma en un polvo que contiene 16,5 por 100 de agua; y es un hidrato definido formado de un equivalente de agua y otro de ácido silícico representado, por consiguiente, por la fórmula

$$SiO^3,HO.$$

Calentado este hidrato á la temperatura de 100 á 120 grados pierde la mitad del agua que contiene y se transforma en un nuevo compuesto definido

$$2SiO^3HO.$$

En la descomposicion recíproca del fluoruro de silicio y del agua, se obtiene el sílice gelatinoso insoluble en los ácidos. Este producto, seco en el vacío, es tambien un monohidrato de sílice.

Precipitando por el ácido sulfídrico una disolucion de silicato de cobre en el ácido clorídrico, M. Doveri ha obtenido una disolucion perfectamente clara de sílice en el ácido clorídrico que por la evaporacion en el vacío sobre cal viva deja depositar agujas cristalinas de un hidrato de sílice:

$$SiO^3,HO.$$

Por último, abandonando el éter silícico á la accion del aire húmedo, M. Ebelmen ha obtenido sílice hidratado en forma de masas duras y trasparentes como el cristal de roca, pero que no presentan ningun indicio de cristalizacion. La composicion de este hidrato se espresa por la fórmula

$$2SiO^3,3HO.$$

Si se añaden préviamente al éter silícico algunas gotas de cloruro de silicio, se obtiene sílice hidratado, que siendo opaco al aire se vuelve trasparente sumerjiéndole en agua. Este compuesto presenta todas las propiedades de la *hidrofanía*.

El ópalo es tambien un hidrato natural de ácido silícico que contiene 10 por 100 de agua y que hasta el dia no ha podido reproducirse artificialmente.

El sílice anhidro contiene:

Silicio.	47,06
Oxígeno..	52,94
	100,00

El sílice natural forma numerosas variedades que no podemos examinar detalladamente en los límites que nos hemos propuesto en este curso. Pueden hacerse de ellas dos divisiones principales, á saber: el *cuarzo* y el *sílice*.

El cuarzo comprende todas las variedades de sílice cristalizadas ó que presentan un aspecto cristalino y dotadas de trasparencia, que no pierden aun á una temperatura elevada.

Cristalizado ó incoloro recibe el nombre de *cristal de roca*.

Cuando tiene color y este es puro, se utiliza en la joyería como piedra preciosa.

El silex comprende todas las variedades de sílice que se vuelven opacas calentándolas: sin duda á consecuencia de la pérdida de cierta cantidad de agua.

FLUORURO DE SILICIO.

§ 286. El fluor forma con el silicio un compuesto gaseoso que se obtiene por la accion recíproca del sílice y del ácido fluorídrico.

Para preparar este producto, se calienta en un balon de vidrio una mezcla íntima de 1 parte de espato fluor, otra de vidrio molido y de 6 á 8 partes de ácido sulfúrico concentrado. El gas se desprende bien pronto en abundancia y debe recojerse en probetas llenas de mercurio en razon de su solubilidad en el agua.

Es un gas incoloro, de olor sofocante y de densidad de 3,6. Esparce al aire espesos humos blancos, lo cual proviene de la descomposicion que esperimenta por los vapores de agua que existen en la atmósfera. No ataca al vidrio. Se liquida bajo la influencia de una presion y frio considerables. Bajo esta forma es un líquido incoloro de una movilidad comparable á la del éter sulfúrico.

Los metales alcalinos le descomponen al rojo formando fluoruros dobles, y queda aislada una parte del silicio. Unido al amoniaco forma un compuesto blanco. Puesto en presencia del agua se descompone verificando tambien la descomposicion de esta.

Su composicion que corresponde á la del sílice se halla espresada por la fórmula

$$SiFl^3.$$

§ 287. En la accion recíproca del fluoruro de silicio y del agua, se deposita sílice gelatinoso, y el líquido contiene una combinacion particular á la que se ha dado el nombre de ácido *hidrofluosilícico*. La reaccion se esplica por medio de la ecuacion

$$3(SiFl^3) + 8Ho = 3HFl,2SiFl^3. + SiO^3.$$

Fluoruro de silicio. Ac. hidrofluosilicico.

Este cuerpo es incristalizable y tiene un sabor fuertemente ácido. Cuando se le hace obrar sobre una base, el hidrógeno del ácido fluorídrico es reemplazado por una cantidad equivalente del metal de esta. Unido con la potasa produce un compuesto gelatinoso enteramente insoluble en el agua; tambien se emplea frecuentemente ácido hidrofluosilícico para separar la potasa de sus combinaciones salinas. Tendremos

$$3HFl,2SiFl_3 + 3KO = 3KFl,2SiFl^3 + 3HO.$$

Para preparar el ácido hidrofluosilícico se dirije una corriente de fluoruro de silicio á una gran copa llena de agua destilada: y á fin de evitar que se obstruya el tubo de desprendimiento por el depósito de sílice gelatinoso que se forma en esta reaccion, se pone en el fondo de la copa un poco de mercurio, de modo que forme una capa de algunos centímetros en que se sumerja la estremidad del tubo. La operacion termina cuando el líquido se cuaja formando una masa gelatinosa, la cual se vierte sobre un lienzo y se esprime. La disolucion que cuela se evapora en seguida, suspendiendo la evaporacion en el momento en que el líquido esparce humos blancos, para evitar la descomposicion del ácido, lo que no tardaria en suceder si se llevase mas adelante la concentracion.

CLORURO DE SILICIO.

§ 288. La preparacion del cloruro de silicio está enteramente calcada sobre la del cloruro de boro. No hay mas que reemplazar el ácido bórico con el ácido silícico.

El sílice y el carbon deben estar sumamente divididos; para ello se emplea el sílice obtenido por precipitacion, se seca y se mezcla con cerca de su peso de negro lavado, diluyéndolo todo en suficiente cantidad de aceite graso para formar una pasta espesa con la que se hacen bolas del tamaño de una avellana, que se calcinan en seguida hasta la completa descomposicion de la materia orgánica. Esta mezcla íntima de sílice y carbon sirve para la preparacion del cloruro.

A este efecto se introduce la mezcla en una retorta de grés bitubulada C que se pone en el laboratorio de un horno de reverbero (V. las láminas) y que por su orificio superior comunica por medio de tubo de porcelana *t* con un aparato que desprenda cloro seco A, *a*, *b*: el cuello de la retorta enchufa en un refrigerante R, *r* destinado á condensar el cloruro de silicio á medida que se forma. Este último preparado así tiene un color amarillo que debe á la presencia de pequeñas cantidades de cloro que tiene en disolucion y de las que se le priva agitándole con un poco de mercurio y destilándole en seguida.

En estado de pureza es un líquido incoloro, de olor muy fuerte y de una movilidad comparable á la del éter sulfúrico. Es mas pesado que el agua y hierve á la temperatura de 60°. La densidad de su vapor es de 5,94. Esparce al aire humos muy densos, y descompone el agua produciendo ácidos clorídrico y silícico; en efecto resulta:

$$SiCl^3 + 3HO = 3ClH + SiO^3.$$

Obra muy enérjicamente sobre el alcool y sus análogos, dando así orígen á ácido clorídrico y á combinaciones etéreas.

El cloruro de silicio contiene:

Silicio.	16,71
Cloro.	83,29
	100,00

Su composicion se representa por la fórmula

$$SiCl^3.$$

BROMURO DE SILICIO.

§ 289. El bromo forma con el silicio un compuesto parecido al anterior. Se prepara dirijiendo vapores de bromo sobre una mezcla íntima de sílice y de carbon calentada hasta el rojo. Se purifica ajitándole con mercurio y sometiéndole en seguida á la destilacion.

Es un líquido incoloro muy trasparente, de una densidad superior á la del ácido sulfúrico. Esparce al aire humos densos, se solidifica á—15° y hierve hacia los 150°.

Se conduce con el alcool y el agua lo mismo que el cloruro de silicio.

Contiene:

Silicio.	5,08
Bromo.	94,92
	100,00

Su composicion se espresa por la fórmula:

$$SiBr^3$$

SULFURO DE SILICIO.

§ 290. Este compuesto puede obtenerse segun Berzelius, calentando al rojo vivo el silicio en el vapor de azufre.

Segun las esperiencias de M. Isidoro Pierre, este compuesto se produciria tambien descomponiendo el cloruro de silicio por un esceso de ácido sulfídrico seco.

Ambos métodos no dán desgraciadamente mas que cantidades muy pequeñas de esta sustancia.

Resulta de las investigaciones recientes de M. Fremy, que el sulfuro de silicio puede formarse en mayor abundancia, cuando se hacen actuar sobre el sílice, especialmente si está desagregado como se obtiene en nuestros laboratorios, vapores de sulfuro de carbono. Para que la esperiencia salga bien se necesitan emplear sustancias desecadas con el mayor cuidado. Se introduce el sílice ó mejor una mezcla de esta sustancia y de negro de humo en un tubo de porcelana que se calienta al rojo vivo y sobre el que se hacen llegar lentamente vapores de sulfuro de carbono.

Se obtiene operando de este modo una sustancia sólida, blanca, cristalizada en largas agujas parecidas á las del amianto. Se volatiliza á una alta temperatura en una corriente de gas. El aire húmedo le descompone completamente aun á la temperatura ordinaria y le transforma en sílice anhidro, que presenta el mismo aspecto cristalino que el sulfuro de silicio. Este sílice aunque cristalizado no ofrece la menor semejanza con el cuarzo.

Cuando el sulfuro de silicio es muy puro y se echa en el agua, produce una viva efervescencia debida al desprendimiento del ácido sulfídrico al mismo tiempo que el sílice hidratado que se forma queda enteramente en disolucion en el agua.

El sulfuro de silicio en su contacto con el agua puede pues dar orígen á dos fenómenos que interesan vivamente la geologia y sobre los cuales llamo la atencion, á saber: 1.° la produccion de un agua silícea que puede servir para esplicar ciertas incrustaciones de sílice y la presencia de este ácido en las aguas minerales: y 2.° la formacion de un agua sulfurosa que presenta las mayores analogías con la de los manantiales naturales.

LECCION VIGESIMA.

CARBONO.

Propiedades generales del carbono.—Exámen de las diferentes variedades de carbono.—Diamante: propiedades físicas: talla del diamante; bases que sirven para determinar el valor de los diamantes.—Grafito.—Antracita.—Coke.—Negro de humo, propiedades y preparacion.—Carbon de la esencia de trementina y de las retortas de gas.—Carbon de azúcar.—Carbon vejetal, su preparacion.—Procedimiento de las hacinas.—Destilacion.—Carbon ó negro animal.

CARBONO.

§ 291. Es de tal importancia el carbono por el gran papel que hace en la naturaleza mineral y en las combinaciones de la naturaleza orgánica, que seria necesario consagrar á su estudio un gran número de lecciones para hacer la historia completa de la infinidad de compuestos que puede formar. Por esta razon nosotros nos limitaremos aquí á bosquejar la historia de las propiedades físicas y químicas del carbono, porque aun aislado, presenta este cuerpo propiedades de tanto interés que no es mucho emplear una leccion entera en su estudio.

Seguramente que definir el carbono es uno de los problemas mas difíciles que presenta la química. Todo cuanto podemos decir de él en general, es que es infusible y fijo á las mayores temperaturas conocidas y además completamente insoluble en todos los líquidos conocidos. Pero si se nos pregunta si este cuerpo es trasparente ú opaco, combustible ó no, buen ó mal conductor del calor y de la electricidad; cuestiones son á que es imposible responder de un modo absoluto. Debemos añadir á la historia del carbono uua noticia indispensable, á saber: que colocado á una alta temperatura en un esceso de gas oxígeno, desaparece produciendo un gas dotado de la propiedad de apagar los cuerpos en combustion, de hacer tomar á la tintura de tornasol un color rojo vinoso y de formar un precipitado en el agua de cal; en una palabra, que tiene todas las propiedades que reconoceremos en el ácido carbónico.

Por lo que acabamos de decir, damos el nombre de carbono á todo cuerpo fijo, infusible, insoluble, susceptible de quemarse al calor rojo en el oxígeno transformándose en ácido carbónico, y sea cualquiera el aspecto esterior que presente. Segun se vé, este cuerpo se aproxima al boro y al silicio en cuanto á su fijeza, su infusibilidad y su insolubilidad completa en todos los líquidos conocidos; pero se diferencia esencialmente en que uniéndose directamente con el oxígeno dá orígen á productos gaseosos, mientras que los cuerpos dichos colocados en iguales circunstancias producen cuerpos sólidos sumamente fijos y cuya composicion se espresa por fórmulas químicas esencialmente distintas. Además, el carbono forma con el hidrógeno muchas combinaciones, mientras que no se conoce ningun compuesto definido del boro ó del silicio con dicho elemento.

Para hacer un estudio tan completo como nos sea posible del carbono, vamos á examinar sucesivamente las diversas variedades naturales y artificiales de este cuerpo, empezando por el diamante que nos presenta el carbono en forma cristalina y en el mayor estado de pureza bajo el cual le conocemos.

DIAMANTE.

§ 292. El diamante se encuentra en ciertos terrenos de aluvion comunmente mezclado con diferentes restos de minerales procedentes de rocas antiguas: habiendo necesidad para separarle de estos detritus de lavar minuciosamente grandes cantidades de arena. Tal cual se encuentra en la naturaleza, el diamante está por lo comun cubierto de una costra opaca. Generalmente no tiene color, pero á veces se presenta amarillo, azul, rosado y verde: tambien se conoce una variedad de diamante negro.

El diamante se encuentra algunas veces muy puro y perfectamente cristalizado, y sus cristales pertenecen al sistema regular, siendo por lo general octaedros modificados algunas veces por formas secundarias. Las facetas del diamante son ordinariamente convexas y por consiguiente sus aristas son tambien curvas: en algunas ocasiones se presenta en forma de un sólido de 24 caras, resultante de pequeñas pirámides triangulares implantadas en cada una de las caras del octaedro. Estos cristales, por efecto del roce que esperimentan en su transporte con las arenas de aluvion acaban por tomar una forma esférica.

La densidad del diamante varía de 3,50 á 3,55: no es conductor del calor ni del fluido eléctrico; es el mas trasparente de todos los cuerpos y el que refracta con mas fuerza la luz. Newton fué el primero que sospechó la combustibilidad del diamante, fundándose en el gran poder refringente de las sustancias combustibles.

§ 293. Las diferentes esperiencias de combustion que se han ejecutado repetidas veces sobre el diamante, han demostrado del modo mas terminante que este cuerpo es carbono perfectamente puro. Establecida una vez la naturaleza del diamante, fácilmente se vendrá en conocimiento de que se hayan hecho multitud de tentativas para reproducirle artificialmente. Sin embargo, hasta el dia todas han sido infructuosas. En efecto, este problema presenta grandes dificultades en razon de que el carbono no es fusible, volátil ni soluble. Tal vez podrá resolverse con el tiempo separando el carbono por medio de fuerzas eléctricas muy débiles que actúen lentamente sobre alguna de sus combinaciones; pero esto no pasa de ser una hipótesis.

M. Jacquelain ha hecho una observacion curiosa sobre el diamante, á saber: que sometido á la accion de un calor muy intenso como el que se puede obtener por la pila, se dilata transformándose en una sustancia que presenta el aspecto del coke.

M. Despretz ha visto posteriormente reducirse todos los carbones á una sustancia análoga al grafito, lo mismo que el diamante, sometiéndolos á la enorme temperatura producida por una pila de Bunsen compuesta de 500 á 600 elementos.

Si se compara este resultado de la formacion del grafito en los hornos altos con la forma exaédrica del grafito natural, forma incompatible con el octaedro regular, naturalmente se ocurre pensar que el diamante no puede ser el producto de la accion de un calor intenso sobre las materias orgánicas ó carbonosas.

Por lo demás, el estado natural del diamante no permite sacar deduccion alguna relativa á su modo de formarse en la naturaleza. En efecto, esta sustancia se encuentra en terrenos de transporte; pero evidentemente es anterior á la época en que estos terrenos fueron removidos por las aguas.

El diamante es el mas duro de todos los cuerpos conocidos. Sus caras naturales tienen esta propiedad en mas alto grado que las facetas talladas. Raya todos los cuerpos y no es rayado por ninguno, cuya propiedad utilizan los vidrieros para cortar el vidrio.

Siendo como decimos el cuerpo mas duro de todos los conocidos, no es posible tallarle sino con su mismo polvo. La operacion de tallar el diamante es moderna, pues no sube mas que al siglo XV y es debida á Luis de Berquem, jóven belga de familia noble. Para practicarla se le desgasta haciéndole tomar próximamente la forma que debe tener, frotando dos pedazos uno contra otro y el polvo que se desprende se recoje y sirve para tallar los diamantes. Despues de desgastado se le acaba de dar la forma y el pulimento convenientes, para lo cual se le fija con estaño en una garra de cobre y se le frota contra una placa de acero espolvoreada con el polvo dicho, dándole un movimiento muy rápido de rotacion. Cuando se han tallado asi todas las caras del diamante presenta este los caractéres esteriores de un cristal natural.

Los diamantes de desecho, que seria imposible tallarlos, se pulverizan en un mortero y sirven para tallar los otros.

Los diamantes se acostumbran tallar ó en *rosa* ó en *brillante*. En la primera forma, la parte inferior del diamante es plana y la superior se levanta en cúspide, tallada con 24 facetas. En el brillante el contorno de la meseta presenta ocho caras divididas en facetas triangulares ó en losange; esta parte comprende el tercio del diamante; la inferior ó culata formada de los otros dos tercios, se compone de facetas simétricas que corresponden á las de la parte superior.

§ 294. El valor de los diamantes es muy alto, y aunque en parte convencional, se funda no obstante en una base real. La unidad de peso respecto del diamante es el *quilate*, que equivale á gr. 0,212.

Tabernier fué el primero que dió reglas para apreciar los diamantes tallados por su peso.

Jeffries, célebre joyero inglés, vulgarizó esta regla que puede enunciarse del modo siguiente:

«Los precios de dos diamantes son entre sí como los cuadrados de sus pesos.»

Por consiguiente, si un diamante que pese un quilate vale 250 francos, uno de 10 quilates valdrá 100 veces mas ó sean 25,000 francos, y por lo tanto un diamante de 100 quilates valdrá 2.500,000 francos. El precio actual del diamante es 250 francos el quilate cuando es perfectamente limpio, de buena forma y trasparencia y sin defecto alguno.

En tiempo de Jeffries, el diamante perfecto de un quilate no valía mas que 200 francos y en tiempo de Tabernier 150 libras tornesas. Cuando los diamantes tienen color amarillo, rosa, verde ó pardo, pierden mucho de su valor; y si por otra parte no tienen defectos, como paños, puntos negros etc., entonces el valor de un quilate no se aprecia mas que en 100, 120 y 150 francos. En cuanto á la regla anterior se conserva la misma; asi es que en este caso un diamante que pese 10 quilates que vale 100 veces mas que un diamante de 1 quilate de la misma especie, no tiene mas valor que el de 10,000, 12,000 ó 15,000 francos.

§ 295. La regla de Jeffries, no se aplica sino á los diamantes de un peso inferior á 100 quilates. Pasado este límite, tiene que jugar un coeficiente que puede denominarse *coeficiente de rareza:* asi es, que el *Regente*, cuyo peso es de 136 quilates y 14|16, esta valuado generalmente en 12.000,000 de francos. El Regente es un diamante cuadrado, lijeramente redondeado por sus ángulos, de una superficie de 30 milímetros por 31; pero de un grueso demasiado grande para su superficie, lo cual perjudica á su brillo; sin embargo es la pieza mas bella que se conoce. Está tallado en forma de brillante perfecto y sus aguas son bellas y puras, pero segun Jeffries para hallar el precio del Regente seria preciso cuadrar el número 137 y multiplicarle por 200; lo cual solo produciria un valor

de 3.758,800 francos, siendo asi que en ninguna época se le ha valuado en menos de 6 millones.

Evidentemente este coeficiente es arbitrario; pero lo que hay de cierto es que tratándose de diamantes gruesos, el Regente es un verdadero patron de precio. Para hallar el valor de los diamantes tallados en brillante de buenas aguas y sin defectos, es necesario en lo sucesivo aplicar la ley de la relacion igual de precios de los cuadrados y de los pesos al Regente y al diamante en cuestion.

Así es que el *Kohi-noor*, de peso de 103 quilates, brillante sin igual aunque demasiado plano, si bien de superficie considerable (40 milím. por 43) se valuará diciendo:

$$\frac{137^2}{103^2} = \frac{12000000}{x} \qquad x = 6.782888 \text{ francos.}$$

Y respecto de la *Estrella del Sur*, brillante perfecto de 125 1/4 quilates (29 milím. por 35 superficie) 19 milímetros de grueso, y que todo el mundo ha tenido ocasion de ver y admirar en la Esposicion universal, se tendrá su precio del mismo modo

$$\frac{137^2}{125^2} = \frac{12000000}{x} \qquad x = 9.989876 \text{ francos.}$$

Debe tenerse bien entendido que el precio real para piezas de esta especie no es el precio del comercio.

Estos tres diamantes, el Regente, el Kohi-noor y la Estrella del Sur son los brillantes mas hermosos del mundo. El primero y el segundo son originarios de las Indias: el último del Brasil.

Segun Romé de l' Isle, el Regente pesaba antes de tallarse 410 quilates.

En la Esposicion de Lóndres, el Kohi-noor estaba sin acabar de tallar y pesaba 180 quilates.

La Estrella del Sur en estado bruto como se presentó á la Academia de ciencias de París pesaba 254 1/2 quilates.

En Rusia existe un diamante de 193 1/32 quilates, tallado toscamente sin forma simétrica, y aunque de buenas aguas su precio deberá calcularse por la fórmula de Jeffries. Se tendrá, pues, el valor de este diamante diciendo

$$x = 195^2 + 200 = 7.605000 \text{ francos.}$$

El del gran duque de Toscana pesa 139 quilates y medio: no está tallado en brillante y tiene color amarillo de limon, lo que rebaja considerablemente su valor. Asi es necesario como el anterior valuarle por la fórmula de Jeffries, y además se debe sustituir al coeficiente 200 el coeficiente 150, que es el asignado á las piedras amarillas. Tendremos pues:

$$x = 140^2 + 150 = 2.940000 \text{ francos.}$$

En cuanto al diamante del Gran Mogol que pesa 239 3/4 quilates segun Tavernier, no hay la mayor certeza de que sea un diamante, pudiendo suceder muy bien que no sea mas que un simple topacio blanco. Sin embargo M. Tennant de Lóndres, se inclina á creer segun sus formas respectivas que los tres diamantes Kohi-noor, el de Rusia y el Gran Mogol son parte de un mismo cristal que debió ser el famoso diamante de 739 quilates de que habla Tavernier diciendo haberle visto en la córte del Gran Mogol.

Entre los diamantes de peso inferior á 100 quilates, el mas célebre es el Sancy, de peso de 33 12/16 quilates, que perteneció antiguamente á la corona de Francia y que en el dia está en Rusia. Está tallado en doble rosa de Holanda, y es de buenas aguas y está tasado en un millon.

GRAFITO.

§ 296. Se conoce una modificacion del diamante que se puede obtener artificialmente por cristalizacion, la cual recibe el nombre de *grafito*. Se forma enfriando lentamente la fundicion de hierro sobresaturada de carbon. Antes que se haya enfriado y solidificado completamente el hierro se forman cristales en la superficie, que tienen la forma de láminas negras muy brillantes sin la menor semejanza con el carbono. La naturaleza nos ofrece tambien una variedad de grafito mas conocida con el nombre de *mina de plomo ó plombagina.*

Se encuentra en ciertas montañas de formacion primitiva cristalizada en escamitas exaédricas muy delgadas, de color gris metálico, aglomeradas en masas y que se dejan rayar con la uña con facilidad. Las partículas que forman esta sustancia están unidas entre sí por una fuerza de cohesion tan débil, que basta frotarlas sobre papel para que se disgreguen cierta porcion de ellas y dejen una huella gris sobre aquel. Esta propiedad se ha utilizado para hacer lapiceros de plombagina.

M. Brodie acaba de obtener una modificacion del grafito sometiendo este cuerpo á la accion simultánea del ácido sulfúrico y de una sustancia oxidante, nitrato, cromato ó clorato de potasa: el carbono forma en esta circunstancia un óxido particular que se une con el ácido sulfúrico. Si se calienta este compuesto en un crisolito se hincha y deja un carbon brillante en un estado de estrema division, que ha dado lugar á hacer de él infinitas aplicaciones.

ANTRACITA.

§ 297. La naturaleza nos ofrece una variedad de carbon casi puro, de un negro muy brillante y á que se ha dado el nombre de *antracita*, sustancia muy compacta que no arde, lo mismo que las anteriores, sino con gran dificultad; y solo se consigue encenderla sometiéndola en grandes masas á una temperatura muy elevada. Este cuerpo que, sin embargo, dá una gran cantidad de calor al quemarse, está considerado como un combustible muy precioso susceptible de hacer grandes servicios á la industria y particularmente á las artes metalúrgicas.

La antracita contiene de 90 á 92 por 100 de carbon puro. La ulla es un cuerpo análogo á la antracita, que se deriva como ella de la materia leñosa por efecto de una descomposicion particular, pero de formacion mas reciente y que por consiguiente contiene en peso igual una cantidad menor de carbon. Se distinguen diversas variedades de ulla que segun sus propiedades pueden servir para usos muy diferentes.

La ulla se emplea como combustible en las artes metalúrgicas y en la fabricacion del gas.

COKE.

§ 298. Calcinada la ulla sin el contacto del aire dá un resíduo designado con el nombre de *coke* de aspecto muy variado; segun la naturaleza de la ulla que se emplea. Además de los gases dotados de un gran poder iluminante, se desprenden otros productos volátiles formados de agua, amoniaco y brea que se pueden condensar recojiéndolos en un recipiente convenientemente enfriado.

Las ullas grasas que se funden con facilidad dan un carbon esponjoso, muy brillante, de color gris metálico; las ullas secas y las antracitas que no se funden dan un carbon que presenta la forma y aspecto de la ulla de que procede.

El coke se quema con mucha dificultad, no verificándolo sino en grandes masas y bajo la influencia de una corriente rápida de aire.

La carbonizacion de la ulla puede hacerse como la de la leña bien seca por un procedimiento análogo al que se usa en los montes, ó destilándola en cilindros de fundicion.

El coke se emplea en la economía doméstica, para calentar las locomotoras y para la fundicion de metales en las artes metalúrgicas.

Por término medio 100 partes de ulla dan de 60 á 66 de coke.

NEGRO DE HUMO.

§ 299. Ciertas materias orgánicas muy ricas en carbono, como las resinas y los aceites esenciales, no esperimentan cuando se queman al aire sino una combustion incompleta. Estas sustancias dan una llama rojiza con mucho humo que deja depositar carbon en forma de polvo muy menudo, que se designa con el nombre de *negro de humo*. Basta colocar un cuerpo frio, por ejemplo, una placa de porcelana sobre la llama de una bujía ó de una lámpara, para que se cubra al momento de carbon muy dividido.

El negro de humo por lo comun se obtiene quemando resinas ó aceites esenciales en un fogon esterior que comunica con una cámara cilíndrica (fig. 45) en la que puede moverse un cono de palastro con un agujero, que á la vez sirve de chimenea durante la combustion y de raspador despues de terminada esta. El aparato está dispuesto de manera que no se verifique la combustion por completo, es decir, que solo se permita entrar en él cierta cantidad de aire, insuficiente para oxidar el carbono de la resina. Entonces se produce un humo negro denso, que deposita sobre las paredes del aparato una sustancia que en seguida se desprende con suma facilidad y que es lo que constituye el negro de humo.



Figura 45.

El negro de humo obtenido por este medio no es puro; retiene siempre cierta cantidad de materia bituminosa; basta para purificarle calcinarle en un crisol bien tapado al abrigo del contacto del aire ó tratarle con disolventes convenientemente apropiados.

En ciertas localidades se fabrica negro de humo quemando imperfectamente la ulla; pero este solo se emplea en los usos de la marina.

El negro de humo sirve para pintar y para hacer tinta de imprenta.

CARBON DE LA ESENCIA DE TREMENTINA.

§ 300. Si en lugar de condensar los humos producidos por la combustion incompleta de la esencia de trementina en una cámara ó en un aparato construido al intento para preparar el negro de humo, se reciben los vapores de esta esencia en un tubo de porcelana enrojecido, se deposita igualmente carbono, pero en vez de presentarse en estado de un polvo fino, forma, segun el tiempo que dura la esperiencia, una costra mas ó menos gruesa, que ofrece sobre la cara que está directamente en contacto con el tubo de grés un reflejo de aspecto metálico mientras que en la cara opuesta se presenta negra y opaca. Esta variedad de carbono que se puede considerar como pura, no presenta ninguna semejanza con el diamante.

Sobre las paredes de las retortas que sirven para preparar el gas del alumbrado se encuentran depósitos de carbon muy compacto, de color agrisado, de una densidad considerable, brillo muy fuerte y gran dureza. Este depósito proviene de la descomposicion de parte del gas y de diferentes carburos de hidrógeno volátiles bajo la influencia de la alta temperatura de las paredes de la retorta.

CARBON DE AZÚCAR.

§ 301. Si se introduce en un crisol de porcelana azúcar perfectamente puro y se funde con precaucion, se hincha adquiriendo un volúmen considerable: si luego que cesa el abofellamiento se calienta muy fuertemente, queda por resíduo en el crisol una materia negra muy porosa que presenta un lustre muy fuerte que en algunos puntos se asemeja al brillo metálico, y la cual es una variedad de carbono sensiblemente puro. Su purificacion se termina esponiéndole al calor rojo en una corriente de cloro seco, el cual le privará de los vestigios de hidrógeno que pueda retener.

CARBON DE LEÑA.

§ 302. Destilando la madera en vasos cerrados se obtiene una serie de productos muy complejos, unos líquidos y otros gaseosos, quedando en el aparato destilatorio una sustancia negra carbónica que conserva su forma primitiva y la cual constituye el carbon de leña.

La temperatura á que se verifica esta descomposicion ejerce la mayor influencia sobre la naturaleza de los productos volátiles resultantes, y por consiguiente sobre la cantidad de carbon producido, porque estos productos contienen en efecto carbono, ya en estado de compuestos binarios, óxido de carbono, ácido carbónico, carburos de hidrógeno; ya en el de compuestos mas complejos, como ácido acético, aceites volátiles y materias bituminosas.

Como el carbon á la temperatura roja descompone el agua segun hemos visto en el § 60, déjase conocer cuán importante es emplear la madera tan perfectamente desecada como sea posible cuando tratamos de carbonizarla, y que además es preciso no elevar la temperatura de la madera al rojo hasta haber desprendido la totalidad del agua mediante una temperatura mas baja.

§ 303. En la preparacion en grande de este combustible se pueden emplear dos métodos diferentes; el uno recibe el nombre de carboneo en hacinas, y en el otro se opera la destilacion en vasijas cerradas. El primer método se efectúa del modo siguiente:

Elejido un terreno bien firme é igual, se colocan en él verticalmente tres ó cuatro palos que forman chimenea; al rededor de ellos se pone la leña verticalmente, disponiendo asi tres lechos uno sobre otro, cuyo diámetro vá disminuyendo de modo que forman una hacina. Los troncos mas gruesos se colocan en el centro alrededor de la chimenea, y hácia la parte esterior los mas delgados. Se cubre todo con restos de vejetales, y por último con una capa de tierra de modo que se intercepte la comunicacion del aire; dejando sin embargo en la base de la hacina unas pequeñas aberturas ó recipientes para que penetre el aire hasta la chimenea. Dispuesta asi la hacina se encienden en el interior de la chimenea algunas astillas que comunican el fuego á la leña inmediata; verificándose asi la combustion de arriba á abajo se hacen algunas aberturas para activar la carbonizacion, las cuales se cierran despues de terminada y se van abriendo cada vez mas abajo segun el fuego vá descendiendo. Cuando se ha carbonizado completamente la hacina se tapan con el mayor cuidado todas las aberturas y se deja enfriar.

Despues se deshace para separar la leña que no ha quedado bien carbonizada, y á la que se dá el nombre de *tizos*.

El tiempo que se necesita para la carbonizacion varía segun las dimensiones de las hacinas y el estado de desecacion de la leña. Las hacinas mas pequeñas requieren tres ó cuatro dias cuando mas: las mayores de 15 á 30 dias. Al quemarse las hacinas, una parte de la leña arde y el calor que desprende hace que destile la otra parte que no se quema. La única diferencia que hay entre esta operacion y la destilacion ordinaria consiste en que la leña que destila y la que sirve de combustible están juntas en el un caso y separadas en el otro.

§ 304. En el procedimiento de carbonizacion por destilacion se introduce la leña en cilindros ó en cajones rectangulares de palastro bien remachado por sus junturas. El aparato tiene una abertura en su parte superior, en la que encaja un tubo que sirve para conducir los productos de la destilacion á recipientes convenientemente dispuestos. Por término medio se queman en espacio de ocho horas cinco esterios de leña. Cien partes de leña desecadas al aire por espacio de un año dan de 27 á 28 de carbon de buena calidad, y consumen para su combustion 12,5 de leña. La cantidad de carbon que produce este método es mucho mayor que la que resulta en las hacinas, lo que se comprueba fácilmente por el siguiente cuadro:

CARBONIZACION EN HACINAS.		DESTILACION.	
Leña destilada ó quemada. .	112,5	Leña destilada	100
Idem		Leña quemada	12,5
Carbon que desaparece . . .	28,0	Carbon que desaparece. . . .	17
Carbon que se recoje.	17,0	Carbon que se recoje	28

El segundo procedimiento lleva la ventaja al primero de un 11 por 112,5 ó sea un 10 por 100: pero esta ventaja, aunque grande, está compensada con los grandes gastos que trae consigo la destilacion: por lo cual, á pesar de la desventaja de las pilas, es sin embargo el método á que se dá la preferencia.

§ 305. Para formar una idea exacta del modo con que se verifica la carbonizacion en las hacinas, ha hecho M. Ebelmen un gran número de análisis comparativas sobre los gases que se desprenden por los respiraderos, y sobre los que se producen en la destilacion, recojiéndolos en períodos correspondientes de la operacion, y ha podido comprobar que á medida que esta avanza á su terminacion disminuyen incesantemente el ácido carbónico y el óxido de carbono, al paso que aumenta la proporcion del hidrógeno.

Partiendo de este hecho ha deducido:

1.° Que el oxígeno del aire que se introduce en la hacina se convierte completamente en ácido carbónico, sin mezcla de óxido de carbon.

2.° Que dicho oxígeno dirije toda su accion sobre el carbon formado, al paso que no ejerce ninguna sobre los productos de la destilacion; resultado idéntico al que presenta la destilacion en vasos cerrados. Fácilmente se comprende que debe ser así, porque los gases que se desprenden van acompañados de una gran porcion de vapor poco combustible para que puedan inflamarse, que es lo que exactamente sucede en la destilacion en vasos cerrados.

CARBON DE HUESOS, NEGRO ANIMAL.

§ 306. Este producto se obtiene calcinando en vasos cerrados los huesos despues de privarlos, por la ebulicion en agua, de la grasa que contienen.

Para ello se llenan de pedazos de huesos desengrasados unas ollas cilíndricas de fundicion, colocándolas unas sobre otras hasta en número de cinco, de modo que cada una sirva de tapadera á la que está debajo, y la última de en-

cima se cubre con una tapadera. Lleno asi el horno se le dá fuego elevando gradualmente la temperatura hasta el rojo, en el que se le conserva por unas ocho horas. No hay necesidad de emplear al intento mucho combustible, porque los gases que se originan se encienden y bastan por sí para terminar la carbonizacion. Concluida esta, se sacan del horno las ollas todavía calientes, y luego que están completamente frias se estrae el producto y se pulveriza en molinos, procurando hacer el menos polvo posible. Generalmente se le obtiene asi en forma de granitos menudos, en cuyo estado es mas á propósito para la decoloracion.

§ 307. Una de las principales aplicaciones del negro animal consiste en lo notable facultad que tiene de decolorar los líquidos. En virtud de esta propiedad de retener entre sus poros las materias colorantes basta ponerle en contacto con el líquido que se quiere decolorar, por el tiempo necesario, para que filtrándole salga aquel incoloro. Si se agita una disolucion de índigo, de tintura de tornasol, ó un vino tinto con negro animal, se decoloran completamente estos líquidos en pocos minutos.

El negro animal tiene tambien en sumo grado el poder de absorver los gases cuando están en disolucion, propiedad de que se ha sacado partido muchas veces para hacer potables aguas que hubieran tenido que desecharse á causa de su olor pútrido. Tambien tiene la propiedad de separar del agua ciertas sales que existan en ella en disolucion, de aqui su doble uso en la fabricacion del azúcar.

Cuando el negro animal ha servido para decolorar ó desinfectar los líquidos, y sus poros están completamente saturados de materias colorantes ó de gases puede someterse á una operacion cuyo objeto es hacerle recobrar sus primitivas propiedades. Esta operacion llamada *revivificacion* se ejecuta lavándole muchas veces con agua y calcinándole de nuevo en crisoles de barro, con lo cual puede servir nuevamente. Cuando despues de muchas revivificaciones no puede emplearse en sus usos primitivos, se utiliza con ventaja en la agricultura, constituyendo un abono de los mas estimados.

Esta propiedad de decolorar los líquidos de naturaleza orgánica y absorver los gases no es esclusiva solo del negro animal; tambien el carbon vejetal tiene la primera en menor grado, y la segunda en un grado mucho mas considerable.

El carbon no absorve en proporciones iguales todos los diferentes gases, segun aparece en la siguiente tabla:

Segun M. Th Saussure una medida dada de carbon de boj absorve:

Amoniaco	90 medidas.	Hidrógeno bicarbonado. . . .	35,0
Gas clorídrico	85	Oxido de carbono.	9,4
Acido sulfuroso.	65	Oxígeno	9,0
Acido sulfídrico	55	Azoe	7,5
Protóxido de azoe . . .	40	Hidrógeno	1,75
Acido carbónico	35		

Tal es poco mas ó menos el órden de solubilidad de estos diferentes gases en el agua. Existe, pues, una relacion muy sencilla entre la absorcion de los gases por el carbon y su solubilidad.

Si se calientan los carbones impregnados asi de gases ó se colocan en el vacío, estos se desprenden. Tal es el resultado que presentan las disoluciones que contienen gases que no forman combinacion con el líquido disolvente.

La propiedad que tiene el carbon de absorver los gases y el calor que resulta de esta absorcion rápida, esplican los accidentes que pueden producirse en las grandes masas de esta sustancia espuestas al contacto del aire.

§ 308. El carbon vejetal comun es muy mal conductor del calor y del fluido

eléctrico, pero cuando se le tiene por mucho tiempo en vasijas tapadas espuestas á una alta temperatura adquiere ambas propiedades en sumo grado, aunque disminuyendo considerablemente su combustibilidad. El carbon que tapiza las paredes de las retortas de gas permite poner en evidencia estas propiedades claramente: en efecto, basta calentar fuertemente este carbon por uno de sus estremos para que no pueda tenerse con la mano por el otro. Con respecto á su propiedad conductriz de la electricidad, se puede fácilmente manifestar con una esperiencia muy notable que Davy ha sido el primero que ha ejecutado. Se cortan dos carbones fuertemente calcinados, en forma de cono, y se adaptan á las estremidades de los hilos conductores de una pila: en el momento en que estos conos se aproximan se produce una incandescencia tan viva que la luz que se forma solo puede compararse á la luz solar. Si los carbones están espuestos al aire se queman y cesa el efecto muy pronto porque los restos de carbon quedan muy separados uno de otro. En el vacío ó en un gas inerte, el fenómeno es permanente. M. Arago ha medido la intensidad de la luz producida por una pila de 500 pares de 11 centímetros de lado y ha hallado que es igual á la de 300 bujías.

Si se separan poco á poco los dos conos de carbon se vé producirse entre ellos un arco luminoso; acercando á este arco uno de los polos de un imán le atrae repeliéndole el polo contrario. La luz toma entonces un color de púrpura particular. Este fenómeno presenta cierta analogía con el de las auroras boreales.

§ 309. El carbon puede conservarse indefinidamente en el oxígeno seco ó húmedo á la temperatura ordinaria: al calor rojo desaparece completamente en este gas, transformándose ya en óxido de carbono, ya en ácido carbónico.

Este cuerpo presenta fenómenos enteramente semejantes con el vapor de azufre; desaparece completamente al rojo transformándose en un producto infecto y muy volátil, el sulfuro de carbono.

Hemos visto que el carbon verifica la descomposicion del agua al rojo; se produce una mezcla gaseosa formada de óxido de carbono, ácido carbónico, hidrógeno é hidrógeno protocarbonado: la naturaleza y proporcion de estos gases varían con la temperatura.

Los ácidos oxigenados se descomponen enteramente con el carbon á una temperatura elevada, el oxígeno se une siempre al carbon para formar óxido de carbono ó ácido carbónico. En cuanto al radical unas veces queda libre y otras forma una combinacion con el carbono. Tal es el caso, por ejemplo, del ácido sulfuroso.

LECCION VIGESIMAPRIMERA.

COMBINACIONES DEL CARBONO CON EL OXÍGENO.

Combinaciones del carbono con el oxígeno.—Diversos métodos de preparacion del ácido carbónico.—Propiedades del ácido carbónico bajo la forma gaseosa.—Liquidacion y solidificacion del ácido carbónico.—Disolucion del gas ácido carbónico: aguas gaseosas artificiales.—Propiedades químicas del ácido carbónico: accion del hidrógeno, del carbon, de los metales.—Composicion del ácido carbónico.—Método de MM. Dumas y Stass.—Oxido de carbono.—Diversos métodos de preparacion.—Propiedades físicas y químicas.—Composicion.

COMBINACIONES DEL CARBONO CON EL OXÍGENO.

§ 310. El carbono forma con el oxígeno muchas combinaciones definidas. No describirémos aquí mas que dos de ellas, el óxido de carbono y el ácido carbónico, porque la historia de las demás estará mas en su lugar cuando nos ocupemos de las materias orgánicas.

Estos dos compuestos se representan por las fórmulas siguientes:

CO . . . . . Oxido de carbono.
CO^2 . . . . Acido carbónico.

ÁCIDO CARBÓNICO.

§ 311. Calentando el carbon al rojo en un esceso de gas oxígeno no tarda en desaparecer convirtiéndose enteramente en ácido carbónico. Podria, pues, obtenerse fácilmente este gas enrojeciendo un tubo de porcelana con fragmentos de carbon por el cual se hiciese pasar una corriente de oxígeno seco. Aunque este procedimiento sea muy sencillo, es mucho mas ventajoso sin embargo, el método siguiente que consiste en hacer reaccionar un ácido sobre un carbonato. La sal á que se dá la preferencia es el carbonato de cal en razon de su abundancia, ya empleándole bajo la forma de mármol ó la de creta.

En todo caso se introduce el carbonato en pedazos en un frasco de dos bocas, semejante al que se usa para la preparacion del hidrógeno, y se le añade bastante agua para que llene la mitad de su capacidad. Dispuestas así las cosas se hace llegar el ácido en pequeñas proporciones sobre la sal por medio de un tubo de embudo; si es muy rápido el desprendimiento de gas se deja de añadir ácido, y por el contrario se continúa cuando este desprendimiento va cesando.

No puede emplearse ácido sulfúrico cuando se usa del mármol, porque siendo insoluble el sulfato de cal que se produce, forma en la superficie de los pedazos una especie de barniz que impide la accion muy pronto. Será, pues, necesario siempre que se emplee esta variedad de carbonato de cal hacer intervenir un

ácido que pueda al unirse con la cal ó actuando sobre ella formar un compuesto soluble para que la accion sea contínua; en este caso convienen perfectamente los ácidos azoótico y clorídrico, el primero que dá azoato de cal y el segundo cloruro de calcio, ambos solubles. Con la creta, variedad muy blanda y permeable, seria la accion muy brusca y por lo tanto debe emplearse el ácido sulfúrico. El gas obtenido en este último caso es mucho mas puro que cuando se opera con ácido clorídrico, porque siendo el ácido sulfúrico fijo á la temperatura ordinaria no podrá hallarse ningun vestigio de este producto arrastrado por la corriente gaseosa: no sucede lo mismo con el ácido clorídrico. Estas diversas reacciones pueden espresarse por las ecuaciones siguientes:

$$CO^2,CaO+AzO^5,HO=AzO^5,CaO+HO+CO^2$$
$$CO^2,CaO+ClH=CaCl+HO+CO^2$$
$$CO^2,CaO+SO^3,HO=SO^3,CaO+HO+CO^2.$$

§ 512. Es un gas incoloro, con olor ligeramente picante y sabor acídulo. Agitándole con la tintura de tornasol le comunica un color rojo vinoso. Produce en el agua de cal un abundante precipitado blanco de carbonato. Apaga las bujías y asfixia los animales que le respiran.

La densidad de este gas es igual á 1,529: es decir, que es mucho mas pesado que el aire; asi es que puede trasvasarse fácilmente de una probeta á otra. En efecto, poniendo una campana llena de ácido carbónico, encima de otra llena de aire, esta última contendrá al cabo de cierto tiempo el ácido carbónico casi puro.

Si en una probeta ancha, llena de ácido carbónico, se sumerje una campana cuyo diámetro esterior sea algo menor que el interior de la probeta, el ácido carbónico se escapará poco á poco por el espacio anular comprendido entre ambas vasijas, de modo que cuando se quite la campana se hallará reemplazado por una cantidad igual de aire puro, que quedará encima del ácido carbónico y este en el fondo de la probeta en razon de su gran densidad. Si se hace descender ahora en esta vasija una bujía encendida, continuará ardiendo mientras que se encuentre en la zona en que existe el aire; pero cuando llegue á la parte que contiene el ácido carbónico, se apagará rápidamente. Esta esperiencia bien sencilla permite esplicar los fenómenos que presentan la gruta del Perro en Pouzzol cerca de Nápoles, el árbol de Java y las cubas de cerveza y vino. Siempre que se produce ácido carbónico en una localidad en que no pueda renovarse el aire ó al menos lo verifique con dificultad, el gas se acumula sobre el suelo donde forma una capa cada vez mas gruesa: fácil es comprender todo el riesgo de penetrar en semejante sitio. En el caso en que no sea posible establecer corriente de aire para que se lleve todo el ácido carbónico formado, la mejor precaucion que puede tomarse antes de penetrar será inyectar disoluciones alcalinas que absorviendo el gas purifiquen el aire. A este efecto se puede emplear la potasa, la sosa, una lechada de cal ó bien una mezcla de sulfato de sosa y de cal hidratada.

§ 513. El ácido carbónico sometido á una presion de 36 atmósferas á la temperatura de 0°, cambia de estado y se liquida. M. Faraday es el primero que ha obtenido ácido carbónico en forma líquida verificando la descomposicion de un carbonato por medio de un ácido en el aparato que lleva su nombre; pero no puede obtenerse por este procedimiento mas que una débil proporcion de gas liquidado. M. Thilorier ha llegado despues á preparar cantidades considerables de este líquido operando en un cilindro de fundicion dispuesto verticalmente (fig. 46) susceptible de moverse alrededor de un eje horizontal y en el cual se ponen 1800 gr. de bicarbonato de sosa diluidos en cerca de 5 litros de agua tibia, despues de lo cual se introduce en este aparato un tubo cilíndrico de cobre que contenga 1 quilógramo de ácido sulfúrico concentrado. Puesto el aparato verticalmente no puede establecerse ningun contacto entre el ácido

y el carbonato, lo cual permite taparle herméticamente con un tapon de hierro ajustado á rosca sobre una lámina de plomo que por su malcabilidad pene-

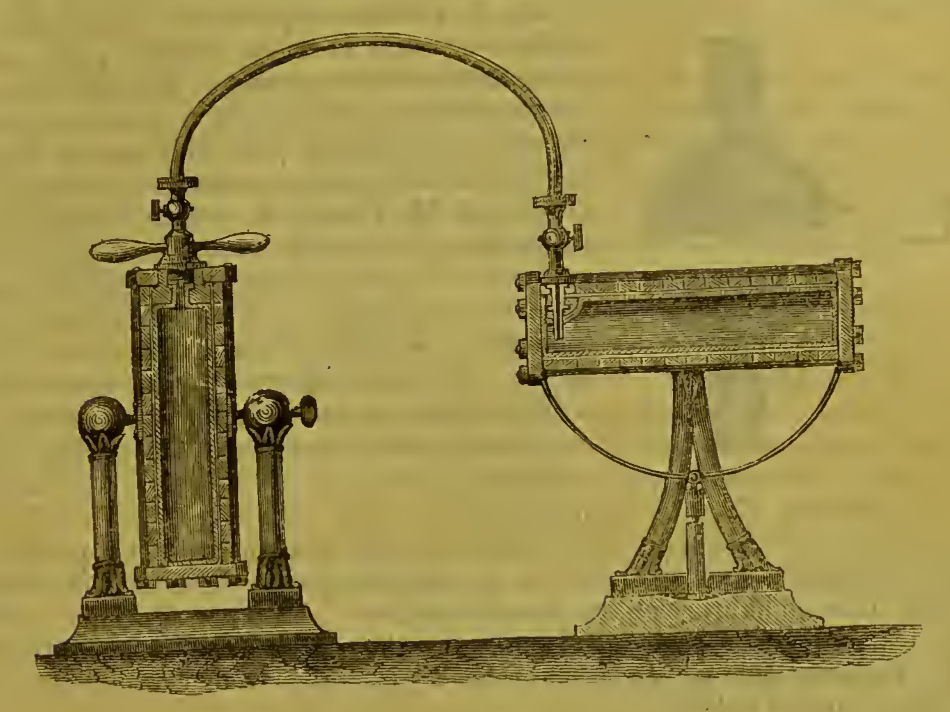


Figura 46.

tra en las mas pequeñas hendiduras y cierra herméticamente. Imprimiendo al cilindro de fundicion un movimiento de vaiven alrededor del eje horizontal, el ácido sulfúrico se derrama en pequeñas porciones sobre el bicarbonato y le descompone.

No hallando ninguna salida el ácido carbónico producido, ejerce bien pronto sobre sus propias moléculas una presion tal que se liquida. Como en virtud de la reaccion que se opera, puede subir la temperatura en el aparato hasta 30° ó 40°, resulta que el ácido carbónico puede adquirir una tension de 70 á 80 atmósferas.

Para separar el ácido carbónico líquido, del agua primitivamente introducida en el cilindro y del sulfato de sosa producido al mismo tiempo, se hace comunicar el generador con un reservatorio enteramente semejante al anterior, por medio de un tubo de cobre. Siendo superior la temperatura del cilindro generador á la del que sirve de recipiente, el ácido carbónico vendrá á condensarse rápidamente en este último, sobre todo si se tiene cuidado de enfriarle, efectuándose entonces la destilacion en algunos minutos en virtud de la gran diferencia de tension.

Repitiendo muchas veces seguidas esta operacion se llega á acumular en el recipiente más de un quilógramo de ácido líquido. Si entonces se hace comunicar este reservatorio con la atmósfera por medio de un tubo que se sumerja hasta el fondo del líquido, este último salta con fuerza. Al escaparse en el aire, el líquido recobra la forma gaseosa, absorviendo una considerable cantidad de calor y se solidifica. Recibido el chorro en una caja metálica de paredes muy delgadas (fig. 47) y haciendo que penetre tocando en ellas, los copos de ácido solidificado bajo la influencia de este frio considerable se verán obligados á rodar uno sobre otro y se aglomerarán presentando el fenómeno de la bola de nieve. Si se abre esta última, se la hallará llena de una especie de nieve blanca, que no es mas que este gas solidificado.

El aparato de M. Thilorier presenta graves inconvenientes en razon de las modificaciones que esperimenta la fundicion cuando está sometida por algun tiempo á la accion de presiones considerables, modificaciones que la hacen incapáz para resistir á presiones tan fuertes como al principio: un terrible acontecimiento ocurrido hace unos 15 años en la escuela de París hizo proscribir su uso. Todos estos riesgos desaparecen usando el ingenioso aparato ideado por M. Donny; el cual se compone de una caldera de plomo en la que se introduce el ácido sulfúrico y el bicarbonato. Esta caldera tiene un forro esterior de cobre al que se acomoda perfectamente: y por último todo el sistema está reforzado por barras de hierro forjado, mantenidas por anillos del mismo metal fuertemente clavados. Los dos fondos están igualmente reforzados por planchas de hierro, unidas entre sí por barras del mismo.

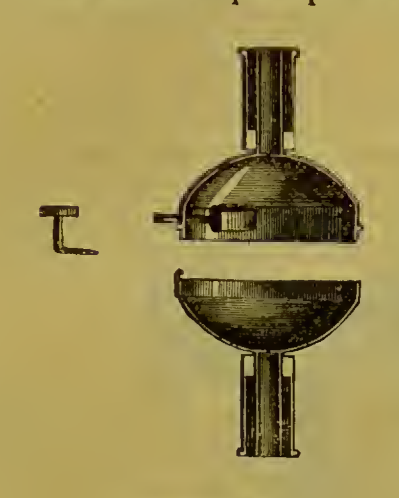


Figura 47.

Mediante esta disposicion, si se producia una presion sumamente considerable en su interior, podria resultar una rotura del aparato, mas no habria peligro de que estallase.

§ 314. El ácido carbónico líquido es muy fluido. Segun las esperiencias de M. Thilorier, que sin duda son erróneas, la dilatacion de este líquido es 4 veces mayor que la del aire.

El cuadro siguiente dá una idea de esta dilatabilidad.

	PESO DE UN LITRO.	DILATACION LINEAR.
A 0° grados. . .	0,923	1000
A +10°	0,868	1060
A +20°	0,782	1180
A +30°	0,648	1420

La tension de este líquido aumenta considerablemente con la temperatura, de lo que podemos convencernos con la sola inspeccion del siguiente cuadro:

TEMPERATURAS EN GRADOS DEL CENTIGR.	TEMPERATURAS VALUADAS EN ATMÓSFERAS.
Grados.	Atmósferas.
—78,8	1,2
—70,6	2,3
—59,4	4,6
—51,0	7,0
—40	11,0
—30	15,5
—20	21,5
—10	29,0
— 5	33,0
0	38,5
+10	45,0
+20	56,0
+30	73,0

Los tubos que encierran ácido carbónico líquido se rompen estrepitosamente

cuando se trata de abrirlos, en virtud de que este cuerpo toma instantáneamente la forma gaseosa.

Evaporándose al aire libre produce un descenso de temperatura de —78° á —80°: y aun es mayor el frio operando en el vacío.

Este líquido, que apenas es soluble en el agua, se disuelve en grandes proporciones en el alcool, el éter, los aceites volátiles y el sulfuro de carbono. El célebre ingeniero Brunel ideó emplear el ácido carbónico líquido en reemplazo del agua en las máquinas de vapor: pero hubo que renunciar á su uso desde los primeros ensayos, porque hubiera sido preciso en razon de la enorme presion del gas poder aumentar considerablemente la resistencia de las materias de que se hacen los aparatos.

El ácido carbónico solidificado por el método que hemos descrito presenta el aspecto de copos de nieve: comprimido en fragmentos compactos, puede estar largo tiempo espuesto al aire libre antes de evaporarse totalmente; lo cual depende de que no se halla directamente en contacto con los cuerpos sobre que se coloca y además es muy débil su conductibilidad. Cuando se le mezcla con un líquido incapáz de solidificarse á la baja temperatura producida por su evaporacion, como el éter por ejemplo, el ácido sólido desaparece con rapidez produciendo un frio intenso, lo cual proviene de que el éter establece la comunicacion entre el ácido y el cuerpo sobre que descansa, favoreciendo su evaporacion que se verifica con gran rapidez.

Por medio de este baño de ácido carbónico sólido y de éter se puede fácilmente solidificar el mercurio: con el mismo es con lo que ha conseguido Faraday liquidar y aun solidificar la mayor parte de los gases. En efecto, de las esperiencias de este sábio resulta, que á escepcion del oxígeno, hidrógeno y azoe, gases simples, y del bióxido de azoe, óxido de carbono y gas de los pantanos, gases compuestos, ningun otro ha podido resistir á la accion de este poderoso refrigerante.

Si se determina la solidificacion del ácido carbónico, sometiendo el ácido líquido al frio producido por el baño anterior, se presenta en forma de una masa incolora perfectamente semejante al hielo: cuyo fenómeno es análogo al que nos ofrece el agua, la cual afecta la forma de masas incoloras cuando pasa lentamente del estado líquido al sólido, al paso que se presenta en copos de una blancura deslumbradora cuando se solidifica de repente su vapor.

§ 315. El agua pura disuelve un volúmen de ácido carbónico igual al suyo, á la temperatura y presion ordinarias. Si se aumenta la presion, es mas considerable la cantidad de gas disuelto, habiendo demostrado la esperiencia que esta cantidad es proporcional á la presion ejercida sobre la superficie del líquido. Asi es que un litro de agua que disuelve otro de este gas á la presion de 76 centímetros, disolverá diez litros bajo una presion de diez atmósferas. Si se introduce en una botella tapada herméticamente agua saturada de ácido, bajo una presion de muchas atmósferas, debe suceder naturalmente que al destaparla, hallándose la disolucion en condiciones anormales, se produzca una viva ebulicion á consecuencia de un abundante desprendimiento de gas. Estas aguas saturadas de este modo de ácido carbónico, bajo una presion superior á la de la atmósfera reciben el nombre de *aguas gaseosas*. En ciertas localidades se encuentran aguas gaseosas naturales: en las artes se preparan artificialmente condensando el ácido carbónico en un recipiente lleno de agua por medio de una bomba aspirante y comprimente.

Cuando se echa en un vaso agua gaseosa ó alcool diluido saturado de ácido carbónico, como por ejemplo vino de Champagne, se observa que las burbujas de gas se desprenden principalmente del fondo del vaso ó á lo largo de sus paredes. Si en el líquido se introduce un cuerpo sólido que presente rugosidades, v. g. un bizcocho ó una miga de pan, se produce á su alrededor una viva efer-

vescencia: y si el volúmen del cuerpo es pequeño, como por ejemplo un grano de uva, por lo comun es empujado á la superficie. Fácilmente se puede esplicar este fenómeno: en efecto, si consideramos una molécula de ácido carbónico colocada en medio de la disolucion, necesariamente se verá solicitada con igual energía por todas las moléculas de agua que la circundan: si la suponemos en contacto con la superficie de un cuerpo sólido, solo estará atraida por las moléculas líquidas de un lado; y siendo menor la atraccion ejercida en el opuesto por las superficies del cuerpo, las moléculas que están en contacto con él son las primeras que toman el estado gaseoso.

§ 316. El calor no tiene accion sobre el gas ácido carbónico. La chispa eléctrica le descompone parcialmente. El hidrógeno, el carbono y los metales de las tres primeras secciones, cuando menos, le descomponen reduciéndole al estado de óxido de carbono.

Si se hace pasar una corriente muy lenta de ácido carbónico por un tubo de porcelana lleno de áscuas y se eleva su temperatura hasta el rojo, la descomposicion es completa. Recibiendo el gas en campanas, fácilmente podremos reconocer que es óxido de carbono puro: igualmente nos cerciorariamos, midiendo el gas antes y despues de la descomposicion, de que el volúmen del óxido de carbono producido es exactamente doble que el del ácido carbónico empleado.

Puede esplicarse esta reaccion con la ecuacion siguiente:

$$CO^2+C=2CO.$$

Este resultado se observa en todos los hornillos que contienen una capa gruesa de carbon. Una vez enrojecido el cuerpo se transforma por su parte inferior en ácido carbónico, á espensas del oxígeno atmosférico que entra en el hornillo: y como en las capas superiores los gases están desprovistos de oxígeno, no puede efectuarse la combustion sino por la corriente gaseosa fuertemente calentada por las capas inferiores: entonces el ácido carbónico que encierra se transforma en óxido de carbono, produciendo un considerable descenso de temperatura.

Los hidrácidos no tienen por lo general accion sobre él.

El ácido sulfídrico sin duda le descompondria á una alta temperatura, en virtud del hidrógeno que contiene.

§ 317. La composicion del ácido carbónico puede establecerse fácilmente por la síntesis. Al efecto se toma un balon de tres bocas, dos de ellas situadas una enfrente de otra en los estremos de uno de sus diámetros, y la tercera equidistante de ambas: se llena de oxígeno puro y seco, y se ajustan á las bocas laterales dos varillas metálicas terminadas en forma de lapiceros, destinadas á colocar en cada uno un fragmento de carbono puro, diamante por ejemplo. Poniendo en comunicacion los estremos de las varillas con los dos polos de una pila, se inflama el carbon y acaba por desaparecer. Terminada la operacion y luego que el aparato adquiera la temperatnra circundante, se halla que el ácido carbónico formado ocupa exactamente el mismo volúmen que el oxígeno de que se ha originado. Una vez comprobado este resultado se deduce con la mayor sencillez la composicion del ácido carbónico.

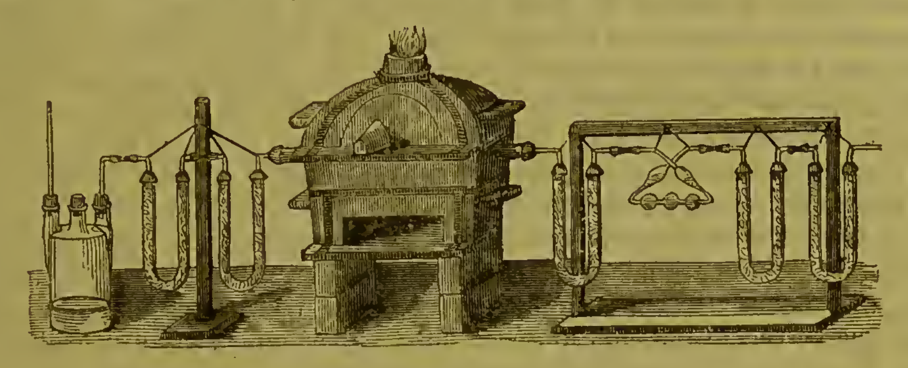
En efecto, si de la densidad del ácido carbónico. . .	1,529
se resta la del oxígeno.	1,106
Quedan.	0,423

que representan el vapor de carbono que entra en la composicion del ácido carbónico. De aqui se deduce la composicion en peso del ácido carbónico, á saber:

Carbono.	27,27
Oxígeno.	72,73
	100,00

Tambien se puede hacer esta determinacion mas rigorosamente por el método de los pesos, los cuales se pueden valuar con mucha mas exactitud que los volúmenes.

Este método, debido á Dumas y Stas, consiste en enrojecer un tubo de porcelana colocado en un horno de reverbero despues de introducir en él una capsulita ó barquilla de platino con algunos fragmentos de diamante, cuyo peso se haya determinado antes (fig. 48): á este tubo sigue otro de vidrio refractario



(Figura 48.)

cubierto de talco y lleno de óxido negro de cobre, y á continuacion una série de aparatos, los unos para retener la pequeña cantidad de vapor de agua que podria ser arrastrado por los gases y los otros el ácido carbónico formado.

Dispuesto asi el aparato, se hace llegar al diamante enrojecido oxígeno puro y seco que le transforma en ácido carbónico: si todo él no se redujese á este estado, si se formase una corta cantidad de óxido de carbono, al atravesar este la columna de óxido de cobre candente se reduciria á ácido carbónico.

Al salir los gases, atraviesan los tubos que contienen la piedra pomez empapada en ácido sulfúrico y abandonan en ella su humedad, pasan luego por los que encierran potasa cáustica y se despojan de su ácido carbónico. Como este se halla mezclado con oxígeno libre, en razon de haberse empleado de intento un esceso de él se deja conocer que podria saturarse de vapor de agua al atravesar la disolucion alcalina, lo cual ocasionaria una pérdida. A fin de evitar este inconveniente se pone á continuacion del tubo de potasa otro en U con piedra pomez empapada en ácido sulfúrico, el cual retendrá esta pequeña cantidad de vapor de agua. Terminada la esperiencia se pesan todos los tubos que han servido para condensar el ácido carbónico, despues de echar fuera el oxígeno contenido en el aparato, por medio de una corriente de aire seco. El aumento de peso que hayan esperimentado representará necesariamente la cantidad de ácido carbónico formado.

Por este medio se halla que un gramo de carbono puro produce por su completa combustion 3,666 gr. de ácido carbónico, de donde se deduce que su composicion en centésimas es:

Carbono	27,27
Oxígeno	72,73
	100,00

Resultado que coincide con el deducido de la esperiencia precedente.

El ácido carbónico se encuentra en la naturaleza, ya libre, ya en estado de combinacion. La atmósfera le contiene en pequeña cantidad y casi todas las aguas naturales en proporciones mas ó menos considerables. Ciertos manantiales producen bastante cantidad; tales son los de Valz, en el Ardéche y de Carlsbad en Bohemia. Los volcanes tambien lanzan masas considerables de él.

ÓXIDO DE CARBONO.

§ 318. Este compuesto, gaseoso como el ácido carbónico, se origina en la combustion del carbono siempre que este se halla en esceso con respecto al oxígeno que llegue sobre él. Tambien se forma dicho gas, como hemos visto precedentemente, cuando se hace pasar una corriente de ácido carbónico seco sobre arbon puesto en un tubo de porcelana, cuya temperatura se eleva hasta el rojo.

Cuando llega el aire á la parte inferior de un horno alto, su oxígeno se cambia enteramente en ácido carbónico; pero este se transforma bien pronto en contacto con las áscuas en óxido de carbono: la corriente gaseosa arrastra, pues, una cantidad considerable de carbon que arde sin utilizarse su efecto.

En vez de preparar el óxido de carbono haciendo pasar el ácido carbónico por las áscuas, lo que exije un aparato bastante grande, es preferible hacer una mezcla íntima de polvo de carbon y de mármol pulverizado que se calienta en una retorta de barro. El carbonato de cal se descompone al calor rojo dejando desprender su ácido carbónico: el cual encontrando, á medida que se forma, el carbon á una elevada temperatura, se descompone transformándose en óxido de carbono que se recoje por medio de la cuba hidroneumática en probetas llenas de agua. El óxido de carbono puede obtenerse tambien calentando un esceso de carbon con un óxido de difícil reduccion, tal como el óxido de cinc por ejemplo. En este caso se tiene:

$$ZnO+C=Zn+CO.$$

Aun puede obtenerse con mas facilidad, calentando 8 ó 10 partes de ácido sulfúrico concentrado con 1 de ácido oxálico cristalizado, ó con una parte de sal de acederas (bioxalato de potasa). El desprendimiento de gas empieza luego que la temperatura ha pasado de 100 grados. El ácido oxálico que empleamos en esta reaccion no puede existir mas que en combinacion con el agua ó con las bases: pero como se le priva de ellas, se fracciona inmediatamente en óxido de carbono y ácido carbónico que se desprenden en volúmenes iguales. El ácido sulfúrico concentrado que hacemos intervenir no tiene mas objeto que apoderarse de estos cuerpos y provocar el fraccionamiento del ácido oxálico.

La reaccion se espresa por medio de las ecuaciones siguientes:

$$C^3O^3,3HO+nSO^3,HO=n(SO^3,HO)+3HO+CO+CO^2$$

$$2C^2O^3,KO+nSO^3,HO=SO^3,KO+(n-1)(SO^3,HO)+2CO+2CO^2.$$

Si la mezcla de los gases producidos asi se dirije á un frasco de locion que contenga un líquido alcalino, sea una lejía de potasa ó una lechada de cal, quedará retenido todo el gas carbónico y no se recojerá mas que el óxido de carbono puro.

Por último, M. Fownes ha dado un procedimiento de preparacion del óxido de carbono que permite obtener este gas con mucha abundancia y sumamente puro. Consiste en descomponer el cianoferruro de potasio (prusiato amarillo de potasa) por medio del ácido sulfúrico concentrado.

Para cada parte de cianoferruro deben emplearse 3 de ácido sulfúrico, se introduce esta mezcla en un matráz y se eleva bastante la temperatura para que se manifieste el desprendimiento, la accion continúa favoreciéndola con algunos carbones. Quedan por resíduo sulfatos de potasa, de hierro y amoniaco, mezclados con una sustancia conocida con el nombre de *azul de Prusia*, cuya composicion daremos á conocer despues.

§ 319. El óxido de carbono es un gas incoloro, sin sabor, ni olor, enteramente néutro, poco soluble en el agua, incapáz para la combustion; pero que aproximándole un cuerpo encendido en contacto del aire arde con llama azul característica, transformándose en ácido carbónico. Si se aproxima un cuerpo inflamado á la boca de un frasco que contenga una mezcla de un volúmen de oxígeno y dos de óxido de carbono, detona débilmente convirtiéndose totalmente en ácido carbónico.

El calor y la electricidad no tienen accion sobre este gas. Su densidad es 0,967. Por consiguiente cada litro pesa 1,256 gr.

Sometido á la accion de un frio muy intenso y de una presion considerable no se ha podido producir hasta ahora su liquidacion.

El óxido de carbono no solo no sirve para mantener la vida de los animales en razon de que no puede producir el oxígeno necesario para que se efectúen los fenómenos respiratorios, sino que además es venenoso: es al parecer la principal causa de la asfixia causada por el carbon. Resulta, en efecto, de las esperiencias de M. Leblanc, que un animal puede vivir por algun tiempo en una atmósfera que contenga 25 por 100 de su volúmen de ácido carbónico, mientras que perece con mucha rapidez en otra que no contenga mas que 1 á 1 1|2 por 100 de óxido de carbono. Esta propiedad deletérea del óxido de carbono esplica los dolores de cabeza, los vértigos y aun la asfixia que puede sobrevenir cuando se está en un recinto á donde refluyan los productos de la combustion producidos por una estufa ó una chimenea.

§ 320. El óxido de carbono reduce un gran número de óxidos metálicos, como lo verifica el hidrógeno: juega por consiguiente un papel importante en las artes metalúrgicas y especialmente en la estraccion del hierro.

El cloro y el óxido de carbono mezclados en volúmenes iguales y espuestos á la accion de la luz solar, se combinan y forman un compuesto representado por la fórmula

$$CO,Cl$$

que no difiere del ácido carbónico mas que en que un equivalente de oxígeno se halla reemplazado por otro de cloro; por cuya razon este compuesto ha recibido el nombre de *ácido cloroxicarbónico*.

Es un gas incoloro, de olor sofocante, escita el lagrimeo, enrojece el tornasol y apaga los cuerpos en combustion. Su densidad es de 3,399. Por consiguiente un litro de este gas pesa 4,415 gr. Los metales le descomponen al calor rojo apoderándose de su cloro y poniendo el óxido de carbono en libertad. Los óxidos le descomponen igualmente formando cloruros, en cuyo caso en vez de óxido de carbono se desprende ácido carbónico.

El agua le descompone rápidamente produciendo ácidos clorídrico y carbónico. La reaccion se espresa por la ecuacion

$$CO,Cl+HO=CO^2+ClH.$$

§ 321. La composicion del óxido de carbono se establece por medio del eudiómetro:

En efecto se introducen en él	100cc	de óxido de carbono.
+	100	de oxígeno.
que forman un total de	200cc	
Se halla despues de haber hecho pasar la chispa eléctrica	150cc	de resíduo.
Tratado con la potasa este resíduo se reduce á. .	50cc	de oxígeno puro.
Por consiguiente, la potasa ha absorvido.	100cc	de ácido carbónico.

Pero hemos visto anteriormente que:

100 vol. ác. carbón. contienen 100 vol. de oxígeno +50 vol. vap. C.

Se deduce, pues, que:

100 vol. de óxido de carbón. contienen 50 vol. de oxíg. +50 vol. vap. C.
ó que: 1 vol. óxido de carb. =1|2 vol. oxíg. +1|2 vol. vap. C.

En peso, este compuesto contiene:

Carbono	42,86	100,00
Oxígeno	57,14	

LECCION VIGÉSIMASEGUNDA.

COMBINACIONES DEL CARBONO CON EL HIDRÓGENO.

Combinaciones del carbono con el hidrógeno.—Consideraciones generales sobre la produccion de los carburos de hidrógeno.—Hidrógeno protocarbonado ó gas de los pantanos.—Produccion de este gas en las aguas estancadas; su presencia en las ulleras.—Grisou.—Propiedades físicas y químicas del hidrógeno protocarbonado. —Preparacion del gas puro por medio de la destilacion del ácido acético en presencia de un esceso de base alcalina.—Composicion.—Hidrógeno bicarbonado; sus propiedades; accion del oxígeno, del cloro, del bromo y del yodo.—Preparacion por medio del alcool y el ácido sulfúrico.—Propileno.—Butileno, amileno y ceteno.

COMBINACIONES DEL CARBONO CON EL HIDRÓGENO.

§ 322. Hasta el presente no se ha podido combinar directamente el carbono con el hidrógeno, aunque estos dos cuerpos forman numerosos compuestos. Unos son gaseosos á la temperatura ordinaria, otros líquidos y otros por último afectan el estado sólido. Siempre que se somete á la accion del calor una materia orgánica que contenga hidrógeno y carbono en proporciones considerables y algo de oxígeno, se descompone desprendiendo vapor de agua, ácido carbónico, óxido de carbono y carburos de hidrógeno, cuya naturaleza varía con la temperatura y circunstancias en que se verifica la esperiencia. La naturaleza nos ofrece igualmente un gran número de ellas: así el aceite de nafta, la esencia de trementina y otros muchos aceites esenciales son combinaciones definidas de carbono é hidrógeno.

Por medio de dos reacciones muy sencillas y notables por su generalidad se pueden obtener un gran número de carburos de hidrógeno, como vamos á demostrar.

§ 323. En la parte de este curso en que hacemos la historia de las materias orgánicas, veremos que existe un cierto número de sustancias que se designan con el nombre genérico de *alcooles* para indicar las analogías manifiestas que presentan con el alcool que se saca del vino por destilacion. Estas sustancias presentan una composicion tal que pueden representarse por la fórmula general siguiente:

$$C^m H^{m+2} O^2.$$

siendo m un número entero par. Si hacemos sucesivamente $m=2, =4=6=8 =10$, etc. tendremos la série de combinaciones:

$C^2H^4O^2$, alcool metílico,
$C^4H^6O^2$, alcool vínico,
$C^6H^8O^2$, alcool propílico,
$C^8H^{10}O^2$, alcool butírico,
$C^{10}H^{12}O^2$, alcool amílico,

$C^{12}H^{14}O^2$, alcool caproico;
etc. etc.;
$C^{32}H^{34}O^2$, alcool etálico ó cético

de las que la segunda por ej. representa el alcool de vino, el alcool comun. Pero si examinamos la fórmula que representa la composicion de este cuerpo, vemos que puede descomponerse del modo siguiente:

$$C^4H^4O=C^4H^4+2HO.$$

Si, pues, se hace obrar sobre este alcool una sustancia muy ávida de agua, dotada de gran afinidad para con este líquido, se producirá bajo la influencia de esta misma afinidad una verdadera combustion, en el seno mismo de la molécula de alcool. El cuerpo que se hace intervenir se apoderará del agua que se haya formado, mientras que el compuesto

$$C^4H^4$$

que queda libre, se desprenderá en forma de gas. Basta en efecto, como veremos bien pronto, hacer actuar sobre el alcool comun, un esceso de ácido fosfórico anhidro ó de ácido sulfúrico en su máximum de concentracion, para dar orígen á este compuesto. Si reemplazamos ahora el alcool vínico por un alcool cualquiera, produciremos necesariamente una combinacion análoga; asi es que con el compuesto

$$C^{10}H^{12}O^2$$

que se halla en proporciones mas ó menos considerables en los aguardientes de semillas y de patatas, se obtiene el compuesto

$$C^{10}H^{10}.$$

§ 324. Cuando se pone un ácido orgánico volátil en presencia de una base poderosa, tal como la barita ó la cal á la temperatura ordinaria, los dos cuerpos se unen y producen una sal. Pero si se dirijen los vapores de este ácido sobre estas mismas bases dispuestas en un tubo de porcelana que se calienta hasta el rojo oscuro, se ven aparecer nuevos fenómenos. En efecto, á esta temperatiura elevada no podria mantenerse la sal qne se forma en frio; y tiende á producirse un nuevo equilibrio bajo la influencia del cual se ven nacer compuestos mas simples y por consiguiente mas estables. Pero de todos los compuestos posibles en esta circunstancia, el que presenta mas estabilidad, es sin contradic cion el ácido carbónico. El oxígeno del ácido volátil tomará pues de la materia orgánica una cantidad de carbono necesaria para formar ácido carbónico que se fijará sobre la base alcalina, mientras que el resto del carbono engendrará por su union con la totalidad del hidrógeno, una combinacion definida que se desprenderá.

Consideremos, por ejemplo, el ácido acético:

$$C^4H^4O^4$$

Aplicando á este cuerpo las reglas que acabamos de enunciar tendremos

$$C^4H^4O^4+2BaO=2(CO^2,BaO)+CH^4.$$

Ahora bien; si representamos la composicion de los diversos ácidos volátiles por la fórmula general

$$C^mH^nO^4$$

siendo m y n números pares y enteros tendremos

$$C^mH^nO^4+2BaO=2(CO^2,BaO)+C^{m-2}H^n.$$

§ 325. Fácilmente se comprenderá que con semejantes modos de produccion, debe ser sumamente considerable el número de los compuestos formados por el carbono y el hidrógeno, agregando además á esta consideracion la de que la naturaleza nos presenta carburos de hidrógeno muy variados, y se producen otros por la destruccion espontánea de las materias animales y vejetales, y por la descomposicion que esperimentan estas mismas materias cuando se destilan.

Entre estos diferentes compuestos los mas simples son los que presentan

mayor estabilidad; sin embargo, todos pueden descomponerse bajo la influencia de temperaturas muy elevadas. En efecto, hágase pasar un carburo de hidrógeno en forma gaseosa por un tubo de porcelana candente, y veremos que una porcion del carbono se deposita sobre las paredes del tubo, mientras se desprende hidrógeno mezclado con un carburo mas rico de hidrógeno que el carburo primitivo. Tal es el resultado que nos ha dado la esencia de trementina: tal el que se observa en la preparacion del gas del alumbrado.

Desde luego se comprende que no nos es dado originar ningun carburo de hidrógeno uniendo directamente los dos elementos que le constituyen.

Aunque el número de los carburos de hidrógeno es tan considerable, no describiremos, sin embargo, por ahora completamente mas que dos de estos compuestos, á saber: el hidrógeno protocarbonado conocido antiguamente con el nombre de *gas de los pantanos*; y el hidrógeno bicarbonado, llamado *gas oleificante*: reservándonos hacer la historia detallada de los demás para cuando estudiemos las materias orgánicas con que se hallan íntimamente ligados.

HIDRÓGENO PROTOCARBONADO (GAS DE LOS PANTANOS).

§ 326. Este gas es incoloro y completamente soluble en agua. Su densidad es 0,559, por consiguiente un litro de él pesa 0,727 gr. Se inflama aproximándole un cuerpo en ignicion y arde con llama pálida: mezclado con oxígeno ú aire, detona fuertemente, ya por el calor, ya por la chispa eléctrica, dando orígen á ácido carbónico y agua.

§ 327. El cloro obra enérgicamente sobre este gas, pero de distinto modo, segun que intervenga el calórico ó la luz. Si se aproxima un cuerpo inflamado á la boca de una campana que contenga una mezcla de cloro y de gas de los pantanos, se produce ácido clorídrico y se deposita carbono sobre las paredes. Si se hace intervenir la luz solar se manifiesta una accion muy viva, originándose ácido clorídrico, al mismo tiempo que casi siempre se produce una detonacion violenta. Si se modera la accion introduciendo el cloro y el gas de los pantanos en frascos distintos, pero unidos por medio de un tubo de pequeño diámetro, ajustado al corcho de la boca, la mezcla se verifica lentamente, y estando mas bajo el vaso que tiene el cloro no tardan en verse surcar á lo largo de las paredes gotas de un líquido oleoso, cuya composicion varía segun lo que dura la operacion y las proporciones respectivas de gases empleados. Bajo la influencia simultánea del cloro y de la luz, el gas de los pantanos pierde sucesivamente las diferentes moléculas de hidrógeno que encierra, entrando á sustituirlas un número igual de moléculas de cloro: asi se obtienen diferentes productos, cuya composicion puede espresarse por las fórmulas siguientes:

$$C^2H^3Cl$$
$$C^2H^2Cl^2$$
$$C^2H\ Cl^3$$
$$C^2\ Cl^4$$

todas las cuales corresponden á la sustancia primitiva

$$C^2H^4.$$

Con frecuencia encontraremos fenómenos semejantes de sustitucion cuando nos ocupemos en el estudio de las materias orgánicas.

Si en vez de emplear los gases desecados como en la esperiencia anterior, se hace intervenir el agua, la reaccion se conduce de otro modo: el agua esperimenta una descomposicion lenta por la accion del cloro y se obtienen á la vez ácido clorídrico y ácido carbónico ú óxido de carbono. Estas reacciones pueden esplicarse por las ecuaciones siguientes:

$$C^2H^4+Cl^8+4HO=8ClH+2CO^2$$
$$C^2H^4+Cl^6+2HO=6ClH+2CO.$$

Desde luego se comprende que si se emplean proporciones intermedias de estos gases se obtendrán á la vez óxido de carbono y ácido carbónico.

§ 328. La composicion del gas de los pantanos puede establecerse fácilmente por medio del eudiómetro. Supongamos en efecto que introduzcamos en este aparato

100 cent. cúb. de gas de los pantanos.
+ 300 de oxígeno.

lo cual dá un total de 400
quedan . . . . 200 despues del paso de la chispa eléctrica.

Si este resíduo gaseoso, que se compone del esceso de oxígeno y del ácido carbónico formado, se agita con potasa cáustica, quedan

100 cent. cúb. de un gas que es oxígeno puro.

Por consiguiente se han producido 100 cént. cúb. de ácido carbónico. Pero 100 cent. cúb. de ácido carbónico encierran 50 cent. cúb. de carbono + 100 de oxígeno.

Por consiguiente el gas de los pantanos contiene en cada 100 cent. cúb. 50 de vapor de carbono. Pero como quedan 100 cent. cúb. de oxígeno, y en el ácido carbónico formado entra igual cantidad, se deduce que puesto que se han introducido 300 centímetros cúbicos en el eudiómetro, hay en ellos 100 que han servido para formar agua y que necesariamente han absorvido 200 de hidrógeno.

De aquí resulta que 100 cent. cúb. del gas de los pantanos son iguales á 50 de vapor de carbono +200 de hidrógeno
ó dividiendo por 100
1 vol. de gas de los pantanos =1|2 vol. vapor de carbono +2 vol. de hidrógeno.

Ahora bien; si á la densidad del vapor de carbono . . . 0,423
se añade el duplo de la del hidrógeno 0,138

Tendremos 0,561

lo cual viene á ser igual á la densidad hallada por la esperiencia.

Por consiguiente, la fórmula C^2H^4 representa 4 volúmenes.

En peso contiene el gas de los pantanos

Carbono. 75
Hidrógeno. 25

100

§ 329. Este gas se forma en el fondo de las aguas estancadas, por la descomposicion espontánea de los restos orgánicos que se hallan en ellas: basta para que se desprenda agitar el cieno, y entonces sale mezclado con cierta cantidad de oxígeno, de azoe y de ácido carbónico. Se puede recojer llenando de agua un frasco y poniéndole boca abajo sobre el tubo de un embudo vuelto tambien boca abajo colocado en el fondo del agua.

Es fácil privar á este gas del oxígeno y del ácido carbónico, pero no del azoe.

En ciertas localidades se observan desprendimientos casi contínuos de este gas, el cual se utiliza para cocer ladrillos y cal, como tambien para otros diversos usos domésticos. Se halla al pié de los Apeninos, cerca de Agrigento en Sicilia, en donde se desprende acompañado de una sustancia cenagosa, impregnada de sal marina. A estos volcanes cenagosos se les dá el nombre de Salzes. Se cita la existencia de manantiales semejantes en Inglaterra cerca de Lancaster, y de Bofely, en Persia, en Crimea, en Java y en Méjico.

Ciertas ullas tambien le contienen, hallándose en ellas mas ó menos comprimido y desprendiéndose con cierto silbido, aun mucho tiempo despues de estraidos los toneles de la mina.

Igualmente se encuentra en algunos pedazos de sal gema, de los que se separa al disolverla en agua, produciendo un ruido de decrepitacion.

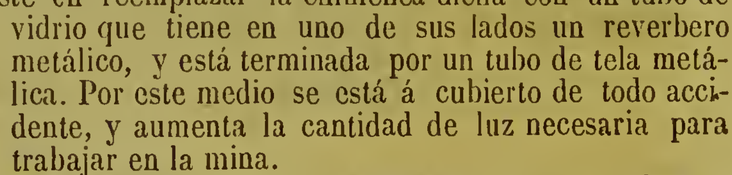
Este gas se produce espontáneamente en las minas de ulla.

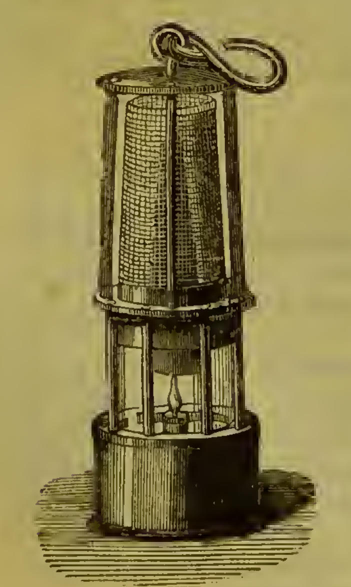
Como es mas ligero que el aire, tiende á acumularse en el recinto mas alto en que se trabaja: y entonces suele suceder con frecuencia que mezclándose con el aire de las galerías, se originan mezclas esplosivas que se inflaman al acercarse á un cuerpo encendido. Estas detonaciones son á veces muy violentas y con frecuencia han ocasionado la muerte de gran número de trabajadores. Suelen estos dar al gas de las ulleras el nombre de *grisou.*

Para purificar la atmósfera de las galerías llenas de este gas, le encendian los obreros antiguamente caminando arrastras boca abajo en el suelo y llevando en la mano una vara larga, á cuyo estremo iba fija una tea y en esta disposicion avanzaban gradualmente hasta que se encendia el gas y se producia la detonacion.

Considerando Davy que este método ofrecia siempre riesgos de mas ó menos consideracion, tuvo la idea feliz de inventar una lámpara que lleva su nombre y tambien el de *lámpara de seguridad.* El principio en que se funda este aparato es el siguiente:

Cuando se pone una tela metálica de mallas muy tupidas sobre la llama de una bujía comun ó de gas, el gas que no se quema puede muy bien salir por entre las mallas pero no se enciende: de modo que si se sigue bajando la tela gradualmente hasta el nacimiento de la llama, la apagará por razon de la frialdad que le comunicará. Luego si tomamos una linterna comun y tapamos todas las aberturas y resquicios por donde puede entrar ó salir el gas con telas metálicas de mallas muy tupidas, podrá inflamarse cualquier mezcla detonante que penetre en su interior; pero la llama no saldrá afuera sino que se apagará al atravesar los estrechos espacios de las mallas, únicos por donde puede comunicar con el aire esterior. De todos los aparatos de que es posible valerse, el mas sencillo es sin duda el que se reduce á una lámpara de aceite, cuya llama esté rodeada de una chimenea de tela metálica. Pero como esta lámpara no alumbra lo suficiente para el trabajo en las ulleras, se ha introducido en ella una modificacion (fig. 49) que consiste en reemplazar la chimenea dicha con un tubo de


vidrio que tiene en uno de sus lados un reverbero metálico, y está terminada por un tubo de tela metálica. Por este medio se está á cubierto de todo accidente, y aumenta la cantidad de luz necesaria para trabajar en la mina.


Figura 49.

§ 330. Por mucho tiempo se ha tratado de buscar los medios de proveerse del gas de los pantanos. Este gas se origina en la disolucion de las materias orgánicas, pero siempre acompañado de otros productos gaseosos que le vician y de que no es fácil desembarazarle completamente.

M. Dumas, nos ha dado á conocer no há mucho tiempo un procedimiento fácil y seguro por medio del cual se puede obtener este gas perfectamente puro. Basta para ello calentar, como hemos dicho en el § 324, el ácido acético ó mejor acetato de sosa con una mezcla de potasa y de cal que ofrece gran ventaja sobre la potasa cáustica, porque es mucho menos fusible que esta sustancia y permite que la reaccion se efectúe con mas facilidad. Esta puede esplicarse por medio de la ecuacion

$$C^4H^4O^4+(KO+CaO)=Co^2,KO+CO^2,CaO+C^2H^4.$$

En último resultado se vé que siempre que mediante una influencia cualquiera se puedan rebajar del ácido acético los elementos del ácido carbónico se originará el gas de los pantanos.

La esperiencia se hace introduciendo la mezcla en una retorta de vidrio á la que se adapta un tubo para recojer gases y se eleva la temperatura de 350 á 400 grados. El gas se recoje en la cuba hidroneumática por efecto de su poca solubilidad en el agua.

Cuando nos ocupemos en el estudio de los alcooles y de los éteres veremos que existe una série de carburos de hidrógeno, que no se diferencian del gas de los pantanos sino por la adicion de una ó mas moléculas de carburo $C_2 H_2$ á los que se ha dado el nombre de *radicales alcoólicos*, y que gozan de propiedades dignas del mayor interés.

HIDRÓGENO BI-CARBONADO.

§ 331. Este compuesto se origina siempre en la descomposicion de las materias orgánicas poco oxigenadas por el calor: entra en débil proporcion en el gas del alumbrado; se le obtiene fácil y abundantemente en estado de perfecta pureza calentando una parte en peso de alcool con cuatro ó seis de ácido sulfúrico concentrado.

El alcool, cuya composicion se espresa por la fórmula

$$C^4H^6O^2$$

puede fraccionarse en

$$C^4H^4+2HO.$$

El ácido sulfúrico, por su contacto con el alcool, produce esta separacion hácia los 175 á 180°, y entonces hallándose libre el hidrógeno bi-carbonado se desprende. Pero á medida que se destruye el alcool se eleva el punto de ebulicion de la mezcla y no tarda una parte del hidrógeno bi-carbonado en descomponer el ácido sulfúrico, produciendo ácidos sulfuroso y carbónico con quienes sale mezclado aquel. Al fin del esperimento se hincha considerablemente la masa y se obtiene un depósito de carbon.

Para hacer esta operacion se introduce el alcool en un balon de vidrio y se añade el ácido sulfúrico concentrado en pequeñas porciones agitándole de cuando en cuando para evitar que se eleve bruscamente la temperatura, y luego que se ha añadido la cantidad necesaria, se calienta ligeramente el balon hasta que se manifiesta la ebulicion. Para privar al gas de los productos estraños que se forman al mismo tiempo se le hace pasar por dos frascos, de los que el primero contiene una disolucion de potasa, y el segundo ácido sulfúrico concentrado: en el primero quedan los ácidos sulfuroso y carbónico, en el segundo los vapores de éter: el gas purificado asi se recoje por medio de la cuba hidroneumática en probetas ó frascos llenos de agua. La operacion se suspende cuando aparecen vapores blancos y se hincha la masa.

Se debe á M. Woehler una modificacion muy sencilla que permite regularizar la operacion y evita que la masa se hinche como sucede siempre al fin de la reaccion, y consiste en añadir cierta cantidad de arena fina á las materias que sirven para la produccion del gas. Con esta modificacion se verifica el desprendimiento del gas hasta el fin con suma regularidad.

§ 332. Preparado asi el hidrógeno bi-carbonado es un gas incoloro, insípido, con un lijero olor empireumático. Su densidad, determinada por medio de la esperiencia, es 0,985; por consiguiente cada litro de él pesa 1,274 gr. Espuesto á un calor intenso se descompone en carbon, hidrógeno y gas de los pantanos. La electricidad produce el mismo efecto. Por medio de una presion de muchas atmósferas y de un frio considerable producido por el baño de ácido carbónico sólido y de éter, se opera su liquidacion. Se obtiene

de este modo un líquido incoloro, dotado de suma movilidad y poder refringente.

Tabla que representa, segun Faraday, la tension del vapor del hidrógeno bi-carbonado líquido á diversas temperaturas.

TEMPERATURAS EN GRADOS CENTÍGRADOS.	ATMÓSFERAS.	TEMPERATURAS EN GRADOS CENTÍGRADOS.	ATMÓSFERAS.
—76,1	4,60	—42,8	12,25
—70,5	5,10	—37,2	14,79
—65,0	5,84	—31,7	17,75
—59,5	6,89	—26,1	21,11
—53,9	8,30	—20,5	24,87
—48,5	10,07	—17,8	26,90

§ 333. El hidrógeno bi-carbonado se inflama en contacto del aire aproximándole un cuerpo en combustion y arde con una llama blanca muy clara. El gas de los pantanos dá en las mismas circunstancias una llama mucho menos brillante; diferencia muy fácil de esplicar.

En efecto, hemos visto, § 84, que para que una llama alumbre bien, es preciso que contenga en suspension partículas sólidas que poniéndose candentes sean capaces de radiar una viva luz. Pero como la porcion del carbono del hidrógeno carbonado es doble de la que contiene el gas de los pantanos para la misma cantidad de hidrógeno, se concibe que siendo el número de partículas sólidas mas considerable, la llama será necesariamente mas brillante. No debe, sin embargo, deducirse de aqui que un gas mucho mas rico en carbono haya de dar una llama mas luminosa. Los cuerpos fuertemente cargados de carbono, tales como los aceites esenciales y las resinas, dan en efecto llamas rojizas y muy fuliginosas en razon de la masa de negro de humo que queda en libertad. No basta, en efecto, que exista carbon en suspension en el interior de una llama, para que sea brillante, es preciso además que el calor desarrollado por la combustion sea bastante intenso para que este carbon se ponga candente.

Mezclado con el oxígeno del aire detona, ya con la chispa eléctrica, ya aproximándole un cuerpo encendido. Si se introduce en un frasco de cuatro onzas una mezcla de una parte de hidrógeno bi-carbonado y tres de oxígeno y se aproxima á su boca un cuerpo encendido, se produce una detonacion violenta rompiéndose la vasija.

§ 334. Una mezca de cloro y de hidrógeno bi-carbonado arde cuando se inflama, se forma áccido clorídrico y el carbono se deposita sobre las paredes de la vasija que contiene la mezcla, en forma de un polvo negro muy fino. Cuando en lugar de encender la mezcla anterior se la espone á la luz difusa, desaparecen los gases gradualmente y se vé formarse una sustancia oleosa, descubierta primeramente por una sociedad de químicos holandeses, y por cuya razon recibió el nombre de *licor de los holandeses*: á esta última propiedad debe el hidrógeno bi-carbonado el nombre de *gas oleificante*. Si se emplean este y el cloro en volúmenes iguales desaparecen completamente. La combinacion anterior hierve á 82°,5; y está representada por la fórmula

$$C^4H^4Cl^2 = 4 \text{ vol. de vapor.}$$

Sometida esta combinacion á la accion del cloro dá una série de compuestos

derivados por sustitucion que ya vislumbró Laurent y que posteriormente estudió con el mayor cuidado M. Regnault; puede representarse por las fórmulas

$C^4H^3Cl^3$ = 4 vol. de vap., hierve á 115°
$C^4H^2Cl^4$ = id. á 135°
$C^4H\,Cl^5$ = id. á 153°
$C^4\;\;Cl^6$ = id. á 180°

El bromo absorve el hidrógeno bi-carbonado con rapidez y en gran cantidad, se decolora y produce un aceite muy pesado, de olor suave y etéreo, análogo al licor de los holandeses y cuya composicion se espresa por la fórmula

$C^4H^4Br^2$ = 4 vol. de vapor, hierve á 130°.

Yo he observado esperimentalmente que el bromo dá, lo mismo que el cloro, actuando sobre este producto la série siguiente:

$C^4H^3Br^3$ = 4 vol de vapor, hierve á 178°
$C^4H^2Br^4$ id. 216°
$C^4H\,Br^5$ id »

El yodo tambien absorve gran cantidad de este gas, bien sea bajo la influencia de un calor suave ó bajo la de la luz solar, y dá un producto cristalizado que corresponde al licor de los holandeses y cuya composicion se espresa por la fórmula:

$C^4H^4I^2$.

Igualmente el ácido sulfúrico anhidro absorve el gas oleificante produciendo una sustancia cristalina. Ya nos ocuparemos mas detalladamente de estos diversos productos cuando estudiemos el alcool, con el que están íntimamente ligados.

§ 335. El gas oleificante se analiza como el gas de los pantanos haciendo detonar en el eudiómetro de mercurio un volúmen de él con un esceso de oxígeno. La facilidad de apreciar la proporcion de ácido carbónico y de agua formados permite establecer la composicion del gas.

Supongamos que se introduzcan en el eudiómetro. . . 100^{cc} de gas oleificante
+500^{cc} de oxígeno.

que forman un total de . . . . 600^{cc}
Si hacemos pasar la chispa eléctrica quedarán 400
Si agitamos este resíduo con potasa tendremos. . . . 200 que es el oxígeno puro.
Por consiguiente, la mezcla contendrá . . . . 200 de ácido carbónico.

Pero 200^{cc} de ácido carbónico = 100^{cc} vap. de C + 200^{cc} de oxígeno.

Y siendo asi que se habian empleado 500^{cc} de oxígeno, de los que quedan 200 y otros 200 han servido para formar ácido carb.
resulta que han desaparecido. . . . . 100^{cc} de oxígeno.
los cuales exijen para formar agua. . . . . 200^{cc} de hidrógeno.

De donde se deduce que

100 vol. de gas oleificante = 100 vol. vap. de C + 200 vol. de hidróg.

ó dividiendo por 100 la ecuacion

1 vol. de gas oleificante = 1 vol. vap. de C + 2 vol. de hidróg.

PROPILENO.

§ 336. Si se hacen pasar por un tubo de porcelana calentado al rojo oscuro los vapores de diferentes alcooles superiores al alcool propílico y de los diferentes ácidos superiores al ácido propiónico, se obtiene un gas descubierto

por MM. Reinolds y Cahours que presenta la composicion del gas oleificante, pero en diverso estado de condensacion.

Este gas, cuya composicion se espresa por la fórmula

$$C^6H^6 = 4 \text{ vol. de vapor},$$

produce con el cloro, el bromo, el yodo y el ácido sulfúrico anhidro, cuerpos análogos á los que dá el hidrógeno bi-carbonado.

Puede obtenerse puro haciendo actuar, con auxilio del calórico, el ácido fosfórico anhidro ó el sulfúrico concentrado sobre el alcool propílico.

M. Berthelot le ha obtenido últimamente en estado de pureza, ya recojiendo el gas resultante de la accion recíproca de la glicerina y del yoduro de fósforo, ya haciendo actuar simultáneamente el ácido clorídrico y el mercurio sobre el propileno yodado, C^6H^5I.

En efecto tenemos

$$C^6H^5I + ClH + 4Hg = C^6H^6 + Hg^2I + Hg^2Cl.$$

Con el cinc y el ácido sulfúrico se obtiene un resultado semejante

$$C^6H^5I + 2Zn + HO = C^6H^6 + ZnI + ZnO.$$

El *propileno* tiene un olor particular y como fosforado. Su sabor es dulzaino: á —40° no cambia de estado.

El ácido sulfúrico concentrado absorve el propileno puro en cantidades considerables.

El alcool absoluto toma 13 veces su volúmen, el éter 17 y la esencia de trementina 18.

BUTILENO.

§ 337. Entre los productos que componen el gas del alumbrado se halla una sustancia gaseosa á la temperatura ordinaria, pero susceptible de liquidarse á —18°: el *butileno*.

La densidad del butileno líquido es 0,617: en estado gaseoso es 1,926.

Este gas, apenas soluble en agua, lo es por el contrario en gran manera en el alcool de cuya solucion se separa añadiéndole agua.

El cloro y el bromo se conducen con él como con los gases que hemos estudiado antes, originando productos de sustitucion.

El ácido sulfúrico absorve por lo menos 100 volúmenes de él produciendo una combinacion particular.

Puede hacerse la análisis por medio del endiómetro del mismo modo que la del gas oleificante; análisis que unida á su densidad conduce á la fórmula

$$C^8H^8 = 4 \text{ vol.}$$

AMILENO Y PARAMILENO.

§ 338. Destilando el aceite de patatas con clornro de cinc ó ácido fósfórico anhidro, se obtienen entre los productos condensados dos líquidos desigualmente volátiles observados por MM. Cahours y Balard:

el uno es el *amileno* . . . . $C^{10}H^{10}$ hierve á 35

el otro el *paramileno*. . . . $C^{20}H^{20}$ hierve á 160

los cuales pueden separarse fácilmente uno de otro mediante destilaciones fraccionadas.

CETENO.

§ 339. Por último, de la destilacion de la esperma de ballena con ácido fosfórico anhidro han obtenido MM. Dumas y Peligot un líquido oleoso que hierve á 270°, al que han dado el nombre de *ceteno*, y cuya composicion se espresa por la fórmula $C^{32}H^{32}$.

§ 340. Por lo que vá dicho se vé que existen un gran número de carburos de hidrógeno en los que están el carbono y el hidrógeno en iguales proporciones que en el gas oleificante, y que solo se diferencian de él por el estado de condensacion de dichos elementos. Estos diversos carburos, cuyo primer término C^2H^2 no se ha podido obtener aislado hasta el dia, forman una série muy marcada, cada término de la cual se deduce del que le precede, añadiendo una molécula del compuesto C^2H^2, de lo que podemos cerciorarnos examinando el siguiente cuadro:

$C^{12}H^6$, benceno
$C^{14}H^8$, tolueno
$C^{16}H^{10}$, xileno
$C^{18}H^{12}$, cumeno.
$C^{20}H^{14}$, cimeno.

Tambien en los aceites procedentes de la destilacion de los esquisitos y de la turba se encuentran carburos de hidrógeno, que difieren de los anteríores y que están relacionados entre sí por este mismo carburo de hidrógeno C^2H^2.

M. Gerhardt ha dado el nombre de *cuerpos homólogos* á los diversos compuestos de una série que no difieren entre sí sino por cierto número de moléculas de C^2H^2. Basta una rápida ojeada sobre las fórmulas de los diferentes alcooles, § 323, para ver que son cuerpos homólogos.

Estas especies de compuestos tienen de notable, el que bajo la influencia de un mismo reactivo dan resultados que ofrecen la analogía mas sorprendente: lo cual me esforzaré en patentizar del modo mas terminante cuando tratemos del estudio de las materias orgánicas.

LECCION VIGÉSIMATERCERA.

COMBINACIONES DEL CARBONO CON EL AZOE, EL CLORO Y EL AZUFRE.

Cianógeno; propiedades, preparacion, análisis.—Combinacion del cianógeno con el hidrógeno; ácido cianídrico; modo de preparacion; propiedades físicas y químicas. =Combinaciones del cianógeno con el oxígeno.—Acidos ciánico y cianúrico.= Combinaciones del cianógeno con el cloro.—Cloruro de cianógeno gaseoso; cloruro de cianógeno líquido; cloruro de cianógeno sólido.=Bromuro y yoduro de cianógeno.—Cloruros de carbono.=Sulfuro de carbono.

CIANÓGENO.

§ 342. Uno de los cuerpos, cuyo estudio es de los mas instructivos é interesantes que encontramos en química, es sin contradiccion el cianógeno. Compuesto de dos sustancias elementales, el carbono y el azoe, siempre que no se altere su constitucion molecular se conduce el cianógeno como un verdadero cuerpo simple, funcionando al modo del cloro y de sus análogos. Con los metales, y por consiguiente con el hidrógeno, produce como el cloro combinaciones que corresponden completamente á los cloruros: resultado cuya evidencia resaltará mas cuando nos ocupemos de la historia comparada de los cianuros y de los cloruros.

§ 343. Al examinar la accion del carbono sobre el amoniaco á la temperatura del rojo vivo, § 115, hemos visto que este compuesto pierde dos moléculas de hidrógeno, las cuales se hallan reemplazadas por otras dos de carbono transformándose en un cuerpo

$$AzC^2H,$$

formado de 4 moléculas elementales, como el mismo amoniaco

$$AzH^3,$$

constituyendo así el ácido cianídrico y produciendo por consiguiente cianidrato de amoniaco.

Tratando el cianidrato de amoniaco asi formado por un óxido metálico, por ejemplo, el óxido rojo de mercurio, se desprende amoniaco y se obtiene un compuesto correspondiente al ácido cianídrico, el cianuro de mercurio, que contiene una molécula de mercurio en lugar de otra de hidrógeno AzC^2,Hg.

El cianuro mercurial puede obtenerse igualmente hirviendo el polvo de azul de Prusia, desleido en agua formando una papilla muy clara, con óxido de mercurio ; ó bien haciendo obrar en caliente el azoato de mercurio sobre una disolu-

cion de prusiato amarillo de potasa, compuesto que se obtiene calcinando con carbonato de potasa y menudos de hierro viejo el carbon azoado que queda por resíduo de la destilacion de las materias animales.

Empléese el método que se quiera, obtenido el cianuro de mercurio en estado de pureza, ofrece la mayor sencillez la preparacion del cianógeno. Basta en efecto poner á destilar al rojo oscuro este producto en un tubo cerrado por uno de sus estremos, ó en una retortita pequeña, para que se separen sus dos elementos por la influencia del calórico, condensándose el mercurio en forma de gotitas y desprendiéndose el cianógeno en estado gaseoso que se puede recojer en campanas sobre mercurio.

Si luego que ha cesado el desprendimiento gaseoso se examina el resíduo que queda en la retorta, se hallará una porcion notable de una materia de color pardo, lo cual prueba que la descomposicion no es tan sencilla como acabamos de indicar. La análisis demuestra que esta materia parda encierra los mismos elementos que el cianógeno, unidos en idénticas proporciones, pero en diferente estado de condensacion: se le ha dado el nombre de *paracianógeno*. La porcion del cianógeno que se transforma en este producto isomérico es variable; pero condúzcase como quiera la operacion, no se ha podido hasta el dia evitar que se forme.

M. Kemp ha propuesto reemplazar el cianuro de mercurio, en la preparacion del cianógeno, con una mezcla íntima de dos partes de prusiato amarillo de potasa, enteramente privado de su agua por desecacion, y tres de sublimado corrosivo. Por este medio se produce cianuro de mercurio que se descompone como anteriormente, bajo la influencia del calor, produciendo cianógeno.

§ 344. El cianógeno puro, es un gas incoloro, cuyo olor fuerte y penetrante se asemeja al de las almendras amargas: ataca escesivamente á los ojos: su densidad, mucho mayor que la del aire, es 1,806. Este gas se liquida á una presion de muchas atmósferas á la temperatura ordinaria; ó bien á la presion comun de 76 centímetros y temperatura de —30° poco mas ó menos. En estado líquido el cianógeno es muy fluido, incoloro, sumamente movible, y su densidad comparada con la del agua es 0,9 con corta diferencia. A la temperatura de —40° á—50° se solidifica formando una masa incolora y cristalina de aspecto radiado. Una temperatura elevada le descompone reduciéndole á sus dos elementos.

El cianógeno es un gas inflamable; su llama es de color azulado mezclado con el de púrpura y enteramente característico; y al quemarse se produce ácido carbónico quedando libre el azoe.

El agua disuelve de 4 á 5 volúmenes de cianógeno. La disolucion toma con rapidez un viso pardo dejando sedimentar copos del mismo color: y si separados estos por un filtro se evapora la disolucion, se hallan en el resíduo diferentes sustancias entre las que figura la urea, principio cristalizable que se encuentra en la orina humana y de los animales. En cuanto á la sustancia parda es de tal composicion que se la puede considerar como una combinacion definida de cianógeno y de agua.

El alcool disuelve unas 20 veces su volúmen de cianógeno. El éter sulfúrico y la esencia de trementina disuelven por lo menos tanto como el agua.

§ 345. El cianógeno puede mezclarse con el oxígeno á la temperatura ordinaria sin alterarse; pero á la temperatura roja ó bajo la influencia de la chispa eléctrica se produce una fuerte detonacion, el azoe queda en libertad originándose ácido carbónico. El cianógeno se une al oxígeno naciente á la temperatura ordinaria bajo la influencia de las bases solidificables poderosas, dando orígen á una combinacion ácida á la que se dá el nombre de *ácido ciánico*.

El cianógeno y el hidrógeno se unen igualmente en estado naciente y forman un cuerpo análogo al ácido clorídrico, que es el *ácido cianídrico*. En estado libre no tienen accion uno sobre otro, ya se haga intervenir la luz ó el calor.

El cloro y el cianógeno secos no tienen accion alguna entre sí: húmedos dan, segun Serullas, un producto oleoso asi como tambien una materia sólida cuya composicion no es conocida.

Tampoco el azufre tiene accion sobre el cianógeno gaseoso, pero se une con el que está combinado con los metales y produce compuestos designados con el nombre de *sulfo-cianuros*.

No se ha examinado aun la accion del boro, del fósforo, del silicio y del carbono.

Cuando se calienta el cianógeno con potasio ó sódio en una campana encorvada, el gas desaparece gradualmente y el metal pasa el estado de cianuro.

El cianógeno forma con el gas sulfídrico dos compuestos representados por las fórmulas

$$C^4Az^2H^2S^2=C^4Az^2,2HS$$
$$C^4Az^2H^4S^4=C^4Az^2,4HS.$$

El primero se prepara haciendo llegar á un gran frasco cuyas paredes estén humedecidas, una corriente de cianógeno y de ácido sulfídrico y teniendo cuidado de mantener siempre en esceso el primero. Bien pronto las paredes se cubren de largas agujas amarillas que se estraen por medio del éter, el cual las disuelve y reproduce en seguida por medio de la evaporacion.

El segundo se obtiene haciendo pasar por el alcool una corriente de los dos gases de modo que haya un esceso de ácido sulfídrico. El líquido toma desde los primeros momentos un tinte naranjado y despues no tarda en depositar cristales del mismo color. Se purifica por una nueva cristalizacion.

El cianógeno se combina con el gas amoniaco en proporcion de 2 volúmenes á 1 formando una materia sólida, parda, no cristalina.

§ 346. La composicion del cianógeno puede establecerse fácilmente operando del siguiente modo:

Se introducen en el eudiómetro. . . . . 100 vol. de cianógeno.
y. . . . . 300 de oxígeno.

lo que forma un total de. . . . . 400 vol.

Aplicada la chispa eléctrica se ve que el volúmen no ha variado, solo que el eudiómetro, en vez de contener una mezcla de cianógeno y oxígeno contiene azoe, ácido carbónico y el esceso de oxígeno empleado.

Ajitando este gas con la potasa, quedan 200 vol. de gas por residuo. La materia alcalina ha absorvido, pues, 200 vol. de ácido carbónico.

Esponiendo por algun tiempo un cilindro de fósforo en este residuo hasta que deje de producir luz en la oscuridad, quedan. . . . . . 100 vol de azoe puro

Pero 200 vol. de ác. carb. contienen 100 vol. vap. C+200 vol. óx.

De donde se deduce que:

100 vol. de Cian. contienen 100 vol de Az. + 100 vol. vap. C.

Y en peso:

Carbono. 46,15
Azoe. 53,85

10,000

ÁCIDO CIANÍDRICO.

§ 347. El cianógeno lo mismo que el cloro se une con el hidrógeno en volúmenes iguales, formando una combinacion análoga al ácido clorídrico que se designa con el nombre de ácido cianídrico: combinacion que no puede efectuarse directamente, siendo preciso para que tenga lugar que los gases se pongan en presencia uno de otro en estado naciente.

Descubierto este ácido por Scheelé á fines del siglo pasado, parece que fué

conocido tambien por los sacerdotes de Egipto que le empleaban para dar muerte á los iniciados que habian hecho traicion á los secretos del arte sagrado.

El ácido cianídrico es un líquido incoloro, muy movible, que refrinje fuertemente la luz y cuya densidad es 0,697 á + 18°. Se disuelve en todas proporciones en agua, en alcool y en éter. Su olor produce atolondramiento y es parecido al de las almendras amargas.

Es sumamente peligroso respirar este gas. Su vapor, aun dilatado en gran cantidad de aire, causa dolores de cabeza, constriccion en el pecho, atolondramiento y náuseas. No es posible conservar este producto en estado de pureza aunque sea en vasijas bien tapadas: se descompone con rapidez, principalmenta bajo la influencia de la luz, transformándose en una masa de color pardo cuya naturaleza no es conocida.

Basta un frio de —12° á —15° para solidificarle. Como la tension de su vapor es considerable á la temperatura ordinaria, si se ponen algunas gotas de este ácido en la estremidad de un tubo, el frio que se produce al volatilizarse parte de él basta para solidificar el resto. En estado sólido se presenta en forma de una masa fibrosa análoga al azoato de amoniaco. Hierve á 26°5. La densidad de su vapor segun se ha demostrado esperimentalmente es 0,945.

Aproximando un cuerpo encendido al vapor de este ácido se inflama y arde con llama azul purpúrea. El cloro y el bromo le descomponen dando orígen á cloruro y bromuro de cianógeno. Con el cloro se obtienen productos variables segun las proporciones en que se empléc y las circunstancias de la operacion.

El potasio calentado en el vapor cianídrico deja en libertad el hidrógeno de este y se forma un cianuro metálico.

§ 548. El ácido clorídrico fumante obra prontamente sobre el ácido cianídrico anhidro; la temperatura se eleva y bien pronto se separa una materia cristalina que no es mas que sal amoniaco. El líquido que sobrenada retiene en disolucion una proporcion considerable de ácido fórmico. Si estas dos sustancias se emplean en proporciones convenientes no se forman otros productos. La reaccion puede esplicarse por medio de la ecuacion siguiente:

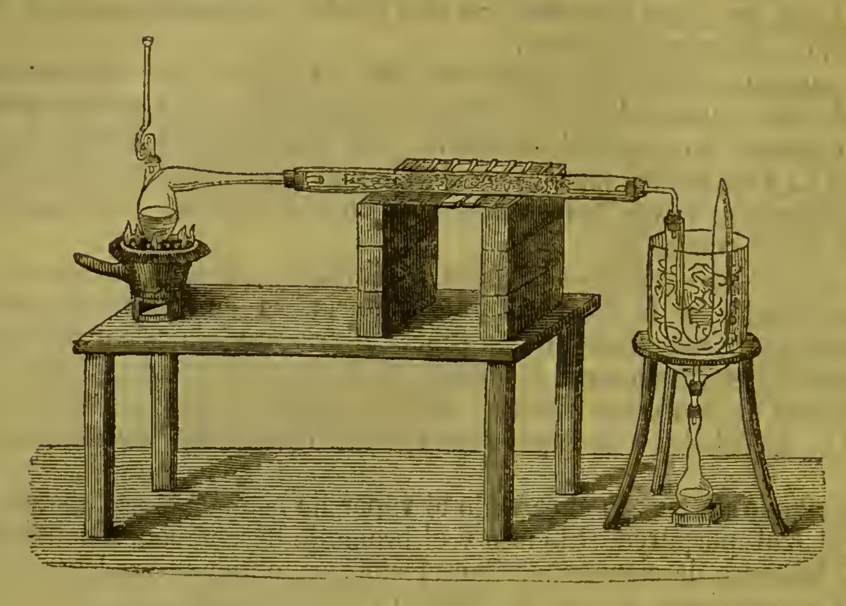
$$C^2AzH + 4HO + ClH = \underset{\text{ácido fórmico.}}{C^2H^2O^4} + ClH, AzH^3.$$

El ácido sulfúrico obra como el ácido clorídrico, pero su accion es mucho mas lenta.

El ácido cianídrico se une con muchos cloruros metálicos anhidros, tales como los percloruros de hierro y de antimonio, los bicloruros de titano y estaño y forma compuestos cristalinos que presentan poca estabilidad.

§ 549. Se puede obtener el ácido cianídrico bastante puro haciendo obrar dos partes de ácido clorídrico del comercio sobre 3 de cianuro de mercurio. Se introduce primero el cianuro reducido á polvo en una retorta bitubulada (fig. 50), despues se echa por la boca del tubo ácido clorídrico y se tapa. El cuello de la retorta se ajusta á un tubo de vidrio horizontal de cerca de un metro de longitud. El primer tercio del tubo está lleno de pedacitos de mármol blanco destinado á retener la pequeña cantidad de ácido clorídrico que pudiera ser arrastrada; los otros dos tercios del tubo contienen fragmentitos de cloruro de calcio fundido para condensar el vapor de agua que acompaña al vapor cianídrico: y por último se condensa este haciendo comunicar por medio de un tubo delgado el tubo horizontal con otro en forma de U puesto en una vasija llena de hielo. Si se quisiesen obtener grandes cantidades, se podria soldar á la estremidad inferior del tubo en U un tubo estrecho en comunicacion con una vasija fria. A medida que el ácido se condensase caeria en un frasquito unido al refrigerante como se ve en la figura. Es preciso tener cuidado en esta pre-

paracion de emplear una cantidad de ácido clorídrico insuficiente para descomponer la totalidad del cianuro; puesto de otro modo el ácido cianídrico se destruiria en cantidad mas ó menos considerable, segun lo hemos demostrado en el § 348.



(Figura 50.)

Se puede reemplazar en la operacion precedente el ácido clorídrico por el sulfídrico. Se introduce el cianuro en un tubo de vidrio horizontal y se hace llegar sobre este cuerpo una corriente de gas sulfídrico desecado: á la estremidad del tubo se ponen fragmentos de cloruro de calcio destinados á absorver la pequeña cantidad de agua que pueden retener las materias que están en reaccion. Se calienta ligeramente el tubo en toda su longitud y á medida que se forma el ácido cianídrico pasa al condensador y se liquida.

Cuando en vez de ácido anhidro se quiere simplemente obtener una disolucion mas ó menos concentrada de esta sustancia se puede operar del modo siguiente:

Se introduce en una retorta bitubulada, cuyo cuello enchufa en un recipiente que se tiene cuidado de enfriar con afusiones de agua helada, una mezcla de 15 partes de prusiato amarillo de potasa, 9 de ácido sulfúrico en su máximum de concentracion y 9 de agua. Se calienta con algunas áscuas; el ácido hidratado destila y viene á condensarse en el recipiente. Si se han puesto de antemano en este 5 partes de cloruro de calcio en pedazos menudos se detiene la accion. Cuando llegan á cubrirse de líquido se obtiene ácido anhidro que se purifica fácilmente rectificándole en baño de maría.

§ 350. La composicion del ácido cianídrico se puede establecer con facilidad quemando un peso dado de él con el óxido negro de cobre. Por este medio se halla que contiene:

Carbono.	44,27
Azoe.	52,07
Hidrógeno	3,66
	100,00

La condensacion de sus elementos se deduce de la densidad de su vapor.

En efecto; si á la semi-densidad del cianógeno. 0,9030
se añade la semi-densidad del hidrógeno. . . 0,0346

Se obtiene la cantidad. 0,9376

que representa sensiblemente la densidad del vapor hallada por la esperiencia.

Las aguas destiladas de hojas del laurel real, de las hojas y flores de melocoton, de las almendras de este, de albaricoques, cerezas, ciruelas y otros árboles de hueso contienen cierta cantidad de ácido cianídrico. A su existencia, aunque en cortísima cantidad, es debido el aroma del kirschvasser, del noyó y de otros licores.

COMBINACIONES DEL CIANOGENO CON EL OXIGENO.

ÁCIDO CIÁNICO.

§ 351. El cianógeno forma con el oxígeno muchos compuestos isoméricos: los mas importantes de ellos son los ácidos

Ciánico . . . . . . C^2AzO,HO
y Cianúrico . . . . . $C^6Az^3O^3,3HO$.

El segundo procedente de tres moléculas del primero condensadas en una sola; y el primero derivándose del segundo por el fraccionamiento de una de sus moléculas en tres.

El ácido ciánico, en estado de combinacion con las bases, se origina en una multitud de reacciones. Asi vemos que los cianuros alcalinos se convierten en cianatos bajo la influencia del oxígeno, bien sea que se calcinen al aire ó bien que se mezclen con peróxido de manganeso y se esponga la mezcla á la temperatura del rojo incipiente. Se forman estos mismos cianatos acompañados de cianuros cuando se hace pasar una corriente de cianógeno por estas bases disueltas en agua. La ecuacion siguiente esplica la formacion de estos productos:

$$2Cy+2KO=CyO,KO+CyK,$$

reaccion exactamente calcada sobre la que dá el hipoclorito de potasa.

$$2Cl+2KO=ClO,KO+ClK.$$

Pero es imposible separar de estos cianatos el ácido que encierran: porque si en efecto se los trata por un ácido mas fuerte, interviene en la reaccion el agua del ácido, se produce amoniaco y se obtiene un abundante desprendimiento de ácido carbónico puro. Esto es lo que establece la ecuacion siguiente:

$$C^2AzO,KO+2(SO^3,HO)+Aq=SO^3,KO+SO^3,AzH^3,HO+2CO^2.$$

§ 352. El ácido ciánico puede obtenerse puro y en abundancia destilando, en una retortita de vidrio, uréa ó ácido cianúrico y recojiendo el producto en un recipiente rodeado de hielo.

Es un líquido incoloro, muy fluido, cuyo olor fuerte y penetrante se asemeja al de los ácidos acético y fórmico concentrados, Su vapor irrita fuertemente los ojos. Puesto una gota de él sobre la piel, produce una sensacion muy dolorosa formando una ampolla blanca análoga á la que produce una sustancia vesicante. Abandonado á una temperatura de 0 grados se calienta sobremanera y se transforma en una sustancia blanca y dura análoga á la porcelana, á la que se ha dado el nombre de *ciamélida.*

ÁCIDO CIANÚRICO.

§ 353. El ácido cianúrico cuyo descubrimiento se debe á Scheele, fué llamado primeramente ácido *piro-úrico,* porque es uno de los productos de la des-

tilacion del ácido úrico. Su formacion mediante la uréa por una parte, y por otra la identidad de su composicion con la del ácido ciánico son las que han hecho sustituir su nombre primitivo con el que hoy dia tiene.

Es fácil de comprender su modo de originarse por medio de la uréa: en efecto, esta sustancia presenta exactamente la composicion del cianato de amoniaco, y este se transforma en uréa por un simple isomerismo. Luego si se somete la uréa á la accion de un calor bien conducido, empieza por fundirse, desprende amoniaco y deja por último un resíduo gris amarillento que no es mas que el ácido cianúrico impuro. Para purificarle se le disuelve en ácido sulfúrico concentrado, al que se añade gota á gota ácido azoótico hasta decolorarle completamente. Se echa entonces en el líquido un volúmen de agua igual al suyo y se deja que se enfrie: el ácido cianúrico no tarda en cristalizar.

Preparado de este modo esté ácido se presenta en prismas romboidales oblícuos que contienen 21,5 por 100 de agua de cristalizacion, y que se eflorecen al aire. Se le obtiene en estado anhidro disolviéndole en el ácido azoótico ó en el clorídrico hirviendo: por enfriamiento se separa en forma de octaedros de base cuadrada.

Sometido á la destilacion el ácido cianúrico se descompone transformándose en ácido ciánico hidratado.

El ácido ciánico contiene:

Cianógeno. . . .	60,4
Oxígeno. . . .	18,5
Agua.	21,1
	100,0

lo cual conduce á la fórmula

$$C^6Az^3O,^33HO.$$

COMBINACIONES DEL CIANÓGENO CON EL CLORO.

§ 354. El cloro forma con el cianógeno tres combinaciones definidas; una gaseosa, otra líquida y otra sólida á la temperatura ordinaria. Las tres presentan idéntica composicion y solo se diferencian entre sí por el estado de condensacion de sus elementos. La primera corresponde al ácido ciánico y la tercera al cianúrico. La segunda no tiene correspondiente entre los compuestos del cianógeno con el oxígeno.

CLORURO DE CIANÓGENO GASEOSO.

§ 355. Este compuesto puede obtenerse por la accion del cloro sobre el ácido cianídrico ó sobre el cianuro de mercurio.

En el primer caso se hace obrar con un esceso de cloro sobre el ácido cianídrico diluido. Se agita en seguida el liqnido saturado de cloro con mercurio para quitar el esceso de este gas y despues se le introduce en un balon calentado suavemente, haciendo pasar los productos por un tubo de vidrio horizontal que contenga creta en la parte anterior y fragmentos de cloruro de calcio fundido en la posterior, por cuyo medio quedan retenidos el ácido clorídrico y el vapor de agua, y libre ya el cloruro de cianógeno se condensa en forma sólida haciéndole pasar por un tubo en U enfriado á—20°. Si despues de condensarse en este tubo todo el cloruro de cianógeno, se tapa una de sus estremidades y se adapta á la otra un tubo para recojer gases, y se calienta entonces, vuelve á tómar gradualmente su estado gaseoso el cloruro de cianógeno y puede recojerse sobre mercurio.

En el segundo caso se hace por el contrario actuar sobre el cianuro de mercurio una cantidad de cloro insuficiente para descomponerle enteramente hacien-

do pasar el gas á un tubo enfriado como hemos dicho antes y se le priva de las impuridades que puede arrastrar. Por último se le recoje en estado gaseoso calentando el tubo que le contiene.

§ 356. El cloruro de cianógeno gaseoso á la temperatura ordinaria se liquida hácia —10° y se solidifica á —18°. Su olor es insoportable, escita en alto grado el lagrimeo y produce un vivo dolor cuando se le pone en contacto con la piel. Su densidad es igual á 2,124: por consiguiente un litro de él pesa gr. 2,76. El agua disuelve cerca de 20 veces su volúmen, y el alcool 100 veces el suyo: cuyas disoluciones que en los primeros momentos no presentan alteracion alguna, se modifican con el tiempo dando productos que estudiaremos en lo sucesivo.

La potasa y la sosa transforman el cloruro de cianógeno en cloruro y en cianato. En efecto, resulta que

$$2C^2Az,Cl+2KO=C^2Az,K+C^2AzO,KO$$

El cloruro de cianógeno y el gas amoniaco secos se descomponen recíprocamente cuando se hallan uno en presencia de otro, segun las esperiencías de Canízaro y Cloez, dando orígen á sal amoniaco y á una amida designada con el nombre de *cianamida*. Para separar estos dos productos se introducen simultáneamente en el éter anhidro cloruro de cianógeno y gas amoniaco bien secos. La sal amoniaco insoluble en este líquido, se sedimenta á medida que se vá produciendo, mientras que la cianamida queda en disolucion. Evaporando la disolucion etérea, se separa esta última en forma de un líquido que no tarda en cuajarse constituyendo una materia cristalina.

La reaccion puede espresarse por medio de la ecuacion:

$$C^2AzCl+2AzH^3=ClH,AzH^3+\underset{\text{cianamida.}}{C^2Az,AzH^2}$$

Calentado ligeramente este compuesto se funde sin presentar otros fenómenos; pero á los 150° esperimenta una transformacion muy notable, la temperatura se eleva repentinamente á 300°. y se obtiene una sustancia que presenta la misma composicion pero en un estado de condensacion diferente, que estudiaremos despues bajo el nombre de *melamina*.

El cloruro de cianógeno contiene:

Cloro.	57,46
Cianógeno. . . .	42,54

CLORURO DE CIANÓGENO LÍQUIDO.

§ 357. Cuando se hace pasar por una disolucion acuosa de ácido cianídrico una corriente de cloro; pero no en esceso, se desprende una sustancia muy volátil que puede condensarse en un recipiente enfriado.

La análisis señala á este líquido la composicion siguiente:

$$C^6Az^3,HCl^2.$$

Este cuerpo puede por lo tanto considerarse como resultante de la condensacion de 3 moléculas de ácido cianídrico en una sola, habiendo sido remplazados 2 equivalentes de hidrógeno por 2 de cloro. Si sobre este producto se hace obrar el óxido rojo de mercurio á una baja temperatura se ve desaparecer el color de este último, se produce cianuro de mercurio y se desprende una sustancia de olor muy irritante que puede condensarse haciendo atravesar sus vapores por un tubo muy frio.

Preparando así este cloruro de cianógeno es un líquido incoloro y muy movible; á + 16 entra en ebulicion bajo la presion de 0,760 m., se solidifica á —7° formando una masa compuesta de grandes láminas trasparentes. Sus vapores, de olor muy fuerte, irritan mucho los brónquios y escitan el lagrimeo. Este cuerpo que es mas denso que el agua se disuelve en ella sensiblemente.

Los álcalis le descomponen en cloruro, amoniaco y ácido carbónico, como lo demuestra la ecuacion siguiente:

$$C^4Az^2,Cl^2+2KO+6HO=2KCl+2AzH^3+4CO^2.$$

La produccion del cloruro de cianógeno líquido puede tambien esplicarse por la ecuacion;

$$C^6Az^3HCl^2+HgO=C^2Az,Hg+HO+C^4Az^2,Cl^2.$$

CLORURO DE CIANÓGENO SÓLIDO.

§ 358. El cloruro de cianógeno gaseoso reducido al estado líquido por un descenso de temperatura y conservado en vasijas tapadas esperimenta á la larga una modificacion molecular en virtud de la cual se transforma gradual y espontáneamente en una sustancia admirablemente cristalizada que conserva su estado sólido á la temperatura ordinaria.

Este producto puede obtenerse de un modo fácil y rápido haciendo obrar el cloro ya sobre el ácido cianídrico, ya sobre el sulfocianuro de potasio.

Cualquiera que sea el procedimiento empleado en su preparacion, el cloruro de cianógeno sólido se presenta bajo la forma de agujas de color blanco brillante. Se funde á 140° y hierve á 190°. Su olor es semejante al de los ratones. Sus vapores de olor muy picante escitan el lagrimeo.

Apenas le ataca el agua en frio, pero hirviendo le altera profundamente en cuyo caso se originan ácidos clorídrico y cianúrico. Una disolucion de potasa produce con mucha mayor rapidez esta transformacion. En efecto, se tiene:

$$C^6Az,^3+Cl^3 3KO,HO=2KCl+C^6Az^3,O^3,3HO.$$

BROMURO DE CIANÓGENO.

§ 359. El bromo forma con el cianógeno una combinacion análoga al cloruro de cianógeno gaseoso.

Se obtiene haciendo obrar el bromo sobre el cianuro de mercurio y dirijiendo los vapores del bromuro por un tubo enfriado con una mezcla de hielo y sal. El bromuro de cianógeno se condensa entonces enteramente en el tubo.

En estado de pureza el bromuro de cianógeno cristaliza ya en cubos voluminosos muy brillantes, ya en largas agujas. Su olor muy penetrante, es parecido al del cloruro de cianógeno. Se disuelve en alcool y éter. El agua se conduce con él como con el cloruro de cianógeno y lo mismo hacen las disoluciones alcalinas.

Su composicion se espresa por la fórmula.

$$C^2Az,Br.$$

YODURO DE CIANÓGENO..

§ 360. Si en la esperiencia precedente se reemplaza el bromo por el yodo se produce un compuesto que corresponde al bromuro de cianógeno. Al efecto se introduce una mezcla íntima de una parte de yodo y 2 de cianuro de mercurio en una retorta de vidrio cuyo cuello entra en un recipiente enfriado: el yoduro de cianógeno se deposita bajo la forma de copos nevados que presentan un color de rosa debido á una pequeña cantidad de yoduro mercurial que arrastran consigo.

Cuando se sublima lentamente cristaliza bajo la forma de largos prismas trasparentes que adquieren algunas veces un gran volúmen. Por una condensacion rápida siempre afecta la forma de copos de nieve. Su olor picante irrita vivamente los ojos y los brónquios. Su sabor es muy cáustico.

Se disuelve en pequeña cantidad en el agua. El alcool y el éter le disuelven en gran proporcion.

Las disoluciones alcalinas le descomponen rápidamente á la temperatura de la ebulicion, originando un yoduro y un cianato, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$C^2Az,I+2KO,HO=IK+C^2Az,O,KO+2HO.$$

El yoduro de cianógeno contiene:

Yodo	82,70
Cianógeno. . . .	17,30
	100,00

COMBINACIONES DEL CLORO CON EL CARBONO.

§ 361, El cloro no se combina directamente con el carbono en ninguna circunstancia. Sin embargo, pueden realizarse un gran número de combinaciones de ambos cuerpos, utilizando la accion que el cloro ejerce sobre las materias hidrogenadas. Hemos hecho ver en la leccion XIV, § 215, que en la accion recíproca de los carburos de hidrógeno y del cloro, este, en razon de su afinidad para con el hidrógeno, tiende á apoderarse de él para formar ácido clorídrico, al mismo tiempo que se fija en el carburo de hidrógeno un número de equivalentes de cloro precisamente igual al de los de hidrógeno que se ha apropiado. Tal es el fenómeno estudiado con tanta detencion por M. Dumas con el nombre de *fenómeno de sustitucion*. Se concibe desde luego que agotándose la accion del cloro sobre un carburo de hidrógeno se debe llegar necesariamente como producto final á la formacion de un cloruro de carbono correspondiente á este carburo de hidrógeno, en el que la totalidad del hidrógeno se halle reemplazada por una cantidad equivalente de cloro.

CLORURO DE CARBONO CORRESPONDIENTE AL GAS DE LOS PANTANOS.

§ 362. Este compuesto se obtiene haciendo obrar un esceso de cloro sobre el gas de los pantanos con auxilio de la luz solar. Se forman diferentes productos intermedios en que las proporciones de hidrógeno van disminuyendo mientras que las del cloro van aumentando; y por último se obtiene el producto en cuestion. Se le priva de una pequeña cantidad de cloro libre destilándole sobre mercurio.

Su produccion se espresa por medio de la ecuacion

$$C^2H^4+8Cl=4ClH+C^2Cl^4.$$

Preparado asi es un líquido incoloro, dotado de un olor picante y etéreo. Su densidad es próximamente 1,6. Hierve á 77° y se solidifica á —23 en una masa cristalina de apariencia nacarada.

La densidad de su vapor se ha hallado esperimentalmente que es 5,245 de donde se sigue que la fórmula C^2Cl^4 corresponde á 4 vol. de vapor. En efecto se tiene:

2 vol. vap. carb. . . .	=	1,696
8 vol. de cloro.	=	19,520
		21,216

$$\frac{21,216}{4}=5,304$$

Este compuesto contiene:

Carbono.	7,80
Cloro	92,20
	100,00

SESQUICLORURO DE CARBONO CORRESPONDIENTE AL CARBURO C^4H_6.

§ 363. Cuando se somete el licor de los holandeses á la accion de un esceso de cloro bajo la influencia de la irradiacion solar, se obtienen diversos productos de sustitucion, cuyo último término es el cloruro en cuestion. Cuando está puro este cuerpo es sólido, trasparente, sin color. Cristaliza en prismas y en láminas. Tiene olor alcanforado. Se funde á 160° y hierve á 182. Su densidad, en estado sólido, es casi doble de la del agua y la de su vapor es 8,164.

Contiene:

Carbono	10,14
Cloro	89,86
	100,00

lo cual conduce á la fórmula:

$$C^4Cl^6 = 4 \text{ vol. de vap.}$$

CLORURO DE CARBONO CORRESPONDIENTE AL GAS OLEIFICANTE.

§ 364. Es un líquido incoloro y muy claro. Hierve hácia los 120 grados. Aunque insoluble en agua, se disuelve con facilidad en el alcool, el éter y los aceites volátiles. No es combustible: sin embargo, mezclado su vapor con un esceso de oxígeno detona al acercarle un cuerpo en ignicion. Tambien el hidrógeno le descompone á una temperatura elevada produciéndose ácido clorídrico. Los metales le descomponen al calor rojo orijinando cloruros y quedando á descubierto el carbono.

Este compuesto se obtiene haciendo pasar vapores de sesquicloruro de carbono por un tubo de porcelana calentado al rojo, y tambien poniendo en accion el sulfidrato de sulfuro de potasio sobre una disolucion alcoólica de sesquicloruro de carbono. Se lava la materia con agua, se deseca sobre cloruro de calcio fundido y despues se destila.

Su formacion se esplica por la ecuacion siguiente:

$$C^4Cl^6 + KS,HS = 2HS + 2S + 2KCl + C^4Cl^6.$$

Se conocen otros cloruros de carbono, de los cuales no hablaremos aqui, y que se derivan, como los anteriores, de la accion última del cloro sobre ciertos carburos de hidrógeno.

SULFURO DE CARBONO.

§ 365. Este compuesto, descubierto por Lampadius, se obtiene combinando directamente el carbono con el azufre. Se prepara con facilidad calentando hasta el rojo el carbono en el vapor de azufre. Para ello se introducen algunas áscuas de cisco de tahona en un tubo de porcelana que se coloca en un horno de reverbero inclinando este ligeramente sobre un costado. Se tapa con corcho una de las estremidades del tubo, y se adapta á la otra una alargadera doblada en ángulo recto que entra algunos centímetros en un frasco lleno de agua. Enrojecido el tubo, se van echando de cuando en cuando fragmentos de azufre por la estremidad tapada con el corcho, teniendo cuidado de volver á tapar inmediatamente al introducir cada fragmento El azufre se funde, se volatiliza, encuentra el carbon hecho áscua y se combina con él. Es necesario continuar la operacion por algunas horas para recojer una porcion notable de sulfuro de carbono.

Puede obtenerse este cuerpo en mayor cantidad sustituyendo al tubo de porcelana una retorta de barro bitubulada que se llena de carbon menudo: se

introduce por la abertura vertical un tubo de porcelana de menor diámetro que el empleado en el método anterior, haciéndole penetrar casi hasta el fondo, y se enloda la juntura con lodo de arena y arcilla. Al cuello de la retorta se adapta una alargadera cuya estremidad, encorvada se sumerje en un frasco lleno de agua.

Calentada la retorta hasta el rojo vivo se echa un fragmento de azufre por el tubo vertical, tapándole enseguida, y continuando las adiciones de azufre á medida que se volatiliza el sulfuro de carbono que se forma, el cual arrastrando vapores de azufre viene á condensarse en el fondo del agua del frasco. Se le priva del azufre que retiene rectificándole una ó dos veces en baño de maría.

§ 366. Purificado así el sulfuro de carbono es un líquido incoloro, muy movible, dotado de un olor fuerte desagradable parecido al de berzas podridas. Su densidad es 1,293 á 0°, y 1,271 á 15°.

Hierve á los 46° bajo la presion de metr. 0,760 y produce un gran frio por su evaporacion. La densidad de su vapor es igual á 2,67. El calor no le descompone. Es inflamable y arde con llama azul produciendo ácidos carbónico y sulfuroso. Su vapor, mezclado con oxígeno ó con aire, detona con violencia si se aproxima un cuerpo en ignicion á la mezcla.

El carbono no ejerce la menor accion sobre él al rojo vivo.

No se disuelve sensiblemente en el agua, á la cual, sin embargo, comunica un olor fétido. El alcool, el éter, y los aceites fijos y volátiles le disuelven con facilidad. Disuelve el azufre y el fósforo abundantemente, abandonándolos en forma de cristales por evaporacion.

Los metales le descomponen al calor rojo apoderándose del azufre.

Tambien los óxidos de hierro, de estaño y de manganeso le descomponen al calor rojo produciéndose un sulfuro á la vez que una mezcla de ácido carbónico y de ácido sulfuroso. Las bases alcalino-térreas, como la barita, la estronciana y la cal, dan, en iguales circunstancias, una mezcla de sulfuro y de carbonato alcalino.

El sulfuro de carbono contiene:

Carbono..	15,79
Azufre.	84,21
	100,00

cuyo resultado, juntamente con la densidad de su vapor, conduce á la fórmula,

$$CS^2 = 2 \text{ vol. de vap.}$$

la cual ofrece la mayor analojía con la del ácido carbónico.

$$CO^2 = 2 \text{ vol.}$$

§ 367. El sulfuro de carbono se une con los sulfuros alcalinos formando combinaciones cristalizables y bien definidas, cuya composicion se puede espresar por la fórmula general.

$$CS^2, MS.$$

Estos compuestos corresponden, como se ve, á los carbonatos.

$$CO^2, MO$$

de los que solo se diferencian en que el oxígeno está reemplazado por cantidades equivalentes de azufre. De aquí ha tenido orígen el nombre de ácido sulfocarbónico con que se designa al sulfuro de carbono.

LECCION VIGESIMACUARTA.

REVISION.—GENERALIDADES.

Agrupamiento de los cuerpos no metálicos y familias naturales.—Consideraciones sobre las que se funda esta division—Cuadros de las principales propiedades, y analojías que presentan entre sí los cuerpos de cada familia.=Consideraciones sobre los equivalentes en volúmen.—Teoría de M. Gerhardt.—Séries de los compuestos químicos.

REVISION.—GENERALIDADES.

§ 368. Al estudiar atentamente los diversos cuerpos simples de que nos hemos ocupado en las lecciones anteriores, no podemos menos de convencernos bien pronto de que, en razon de las manifiestas analojías que presentan algunos de ellos relativamente á otros, se los puede agrupar en séries de familias naturales. Esta division, adoptada hace mucho tiempo por M. Dumas en el curso de sus lecciones, presenta una ventaja que no es posible desconocer, porque haciendo un profundo estudio del cuerpo mas importante de cada grupo, se deduce naturalmente, salvo algunos detalles, la historia de los demás.

§ 369. Veamos en primer lugar la familia que encierra los cuerpos que tienen las analojías mas marcadas, la que comprende los cuatro cuerpos: fluor, cloro, bromo y yodo; y examinemos el resultado de este estudio comparativo.

Si cotejamos entre sí los números que representan los equivalentes de estos diversos cuerpos, observaremos que van creciendo del fluor al yodo. Los cuatro presentan el carácter comun, de que considerados en forma gaseosa, se unen con el hidrógeno en volúmenes iguales sin condensarse lo mas mínimo, originando ácidos enérjicos que esparcen humos densos al aire por razon de la afinidad que tienen con el vapor acuoso, con el cual forman verdaderas combinaciones. Observaremos además, que, á proporcion que va aumentando el peso del equivalente de uno de los cuerpos de la familia, se debilita gradualmente su tendencia á unirse con el hidrógeno: así es que el cloro no es capaz de quitar el hidrógeno al ácido fluorídrico; ni el bromo ni el yodo pueden descomponer el clorídrico; mientras que el cloro descompone instantáneamente los ácidos bromídrico y yodídrico. En resúmen: el fluor tiene mayor afinidad con el hidrógeno y el cloro, y este mas que el bromo, el cual á su vez la posee en mas alto grado que el yodo.

Por lo demás, el modo de preparar las combinaciones hidrogenadas de estos cuatro cuerpos lo demuestra bien claramente. En efecto, hemos visto antes que la accion del ácido sulfúrico concentrado sobre los cloruros y los fluoruros nos ha dado el medio de obtener los ácidos clorídrico y fluorídrico sumamente puros: al paso que en iguales circunstancias los bromuros producen un gas ácido que

siempre sale mezclado con vapores de bromo, y los yoduros solo dan vapores de yodo mezclados con una pequeñísima proporcion de ácido yodídrico.

Dedúcese además del estudio de estos cuatro cuerpos, que á medida que aumenta el peso del equivalente, decrece la volatilidad de la sustancia, como tambien la de las combinaciones que se corresponden. En fin, segun que es mayor el peso del equivalente, tambien parece aumentarse la afinidad del cuerpo con el oxígeno, al mismo tiempo que se le vé tomar un aspecto que le aproxima cada vez mas á los metales.

§ 370. Los resultados generales que acabamos de indicar no se circunscriben á esta familia: lo que hemos visto en el cloro, el bromo y el yodo, lo observamos tambien en una segunda familia que comprende otros cuatro cuerpos, á saber: el oxígeno, el azufre, el selenio y el teluro.

En efecto, vemos que en estos cuatro cuerpos, lo mismo que en los anteriores, decrece la volatilidad y aumenta el punto de fusion á proporcion que es mayor el peso de la molécula. Nótase además que con este aumento de peso coincide el decrecimiento de la estabilidad de la combinacion hidrogenada y se aproxima cada vez mas el aspecto del cuerpo simple al de los metales. Finalmente, de la union de estos cuatro cuerpos con el hidrógeno, no se orijinan ácidos enérgicos, sino sumamente débiles. Se puede observar al mismo tiempo, que la combinacion formada no resulta como antes de volúmenes iguales de hidrógeno y del cuerpo simple empleado, sin condensacion: siendo en efecto el volúmen del cuerpo producido igual al del hidrógeno de que se ha formado.

§ 371. Consideremos ahora otra familia, la que comprende el azoe, el fósforo y el arsénico, á los que podemos asociar el antimonio, y como antes, estudiemos comparativamente estos cuerpos.

El azoe y el fósforo tienen entre sí las mayores analojías, que aun son mas pronunciadas entre el fósforo y el arsénico; y es difícil señalar la línea de demarcacion entre este y el antimonio.

El estudio de los cuerpos de esta familia nos conduce á observaciones enteramente semejante á las anteriores: disminucion de la volatilidad, converjencia al estado metálico, aumento de densidad, elevacion del punto de fusion segun que aumenta el peso del equivalente: al mismo tiempo se vé decrecer la afinidad para con el hidrógeno y aumentarse hácia el oxígeno conforme se van manifestando los caractéres esteriores de los metales. Por último, lo que claramente caracteriza los cuerpos de esta familia, es que al unirse cada equivalente de ellos con tres de hidrógeno, no produce compuestos ácidos, como los de los grupos precedentes, sino mas bien sustancias dotadas de propiedades básicas muy pronunciadas. Además, tratando de espresar en volúmenes la composicion de estas combinaciones hidrogenadas, vemos que medio volúmen del radical forma, con volúmen y medio de hidrógeno, un volúmen del compuesto, en forma gaseosa, lo cual demuestra que hay aquí una contraccion mucho mayor que en los compuestos hidrogenados de la anterior familia.

§ 372. Por lo que hemos dicho se vé que, á proporcion que aumenta la cantidad de hidrógeno en estas combinaciones, y la contraccion de los elementos que las constituyen, van caminando del estado ácido al básico, no por medio de saltos violentos, sino pasando por grados insensibles.

1.ª familia 1|2 vol. R. + 1|2 vol. H = 1 vol. RH ácido enérjico.
2.ª familia 1|2 vol. R′ + 1|2 vol. H = 1 vol. R′H ácido muy débil.
3.ª familia 1|2 vol. R″ + 1|2 vol. H = 1 vol. R″H base enérjica.

Respecto de los tres últimos cuerpos no metálicos que hemos estudiado, boro, silicio y carbono, seria imposible formar una familia análoga á las anteriores, porque estos cuerpos no tienen mas carácter comun que el de ser infusibles, fijos é incapaces de disolverse en ningun líquido conocido.

Para comprender esto mejor, presentaremos en forma de estados, las observaciones precedentes.

1 VOLÚMEN DE HIDRÓGENO DÁ, CON OTRO DE LOS CUERPOS SIGUIENTES, 2 VOLÚMENES DE UN ÁCIDO PODEROSO.	FLUOR.	CLORO.	BROMO.	YODO.
Símbolo	Fl	Cl	Br	I
Densidad	» »	1,33	3	5
Densidad del vapor	» »	2,4 amarillo	4,4 rojo	8,7 violado
Punto de ebulicion	» »	—50° ó 60°	63	175
Peso equivalente	19	35,5	80	126
Volúmen equivalente	» »	27	26	25
Estado físico á la temperatura ordinaria	Desconocido	Gaseoso	Líquido	Sólido
Aspecto	Desconocido	Trasparente	Idem	Casi metálico
Afinidad para con H	Estremada	Muy grande	Menos fuerte	Débil
Afinidad para con O	Ningun compuesto conocido.	Muy débil	Débil	Notable

Equivalentes gaseosos.

Fluor. . . . . Desconocido.
Cloro . . . . . 2 volúmenes.
Bromo. . . . . 2 idem
Yodo . . . . . 2 idem.

2 VOLÚMENES DE HIDRÓGENO DAN, CON UN VOLÚMEN Ó 1[3 DE VOLÚMEN DE LOS CUERPOS SIGUIENTES, 2 VOLÚMENES DE UN CUERPO NEUTRO Ó DE UN ÁCIDO DÉBIL.	OXÍGENO.	AZUFRE.	SELENIO.	TELURO.
Símbolo	O	S	Se	Te
Densidad	»	2	4,3	6,1
Peso de la molécula	8	16	32	64
Volúmen de la molécula	»	8	9,3	9,5
Punto de fusion	»	110°	200°	550°
Punto de ebulicion	»	440	Rojo	superior al rojo
Densidad del gas	1,106	6,67	»	»
Aspecto	Gaseoso	Sólido amarillo	Sólido rojo pardo	Metálico gris azulado

Equivalentes gaseosos.

Oxígeno. . . . . 1 volúmen.
Azufre . . . . . 1[2 volúmen.
Selenio. . . . . Desconocido.
Teluro . . . . . Idem.

3 VOLÚMENES DE HIDRÓGENO DAN, CON UN VOLÚMEN Ó CON 1/2 VOLÚMEN DE LOS CUERPOS SIGUIENTES, 2 VOLÚMENES DE UNA BASE.	AZOE.	FÓSFORO.	ARSÉNICO.	ANTIMONIO.
Simbolo	Az	Ph	As	Sb
Densidad	»	1,77	5,7	6,7
Peso de la molécula	14	32	75	128
Punto de fusion	»	44	Casi rojo	Rojo
Punto de ebulicion	»	290°	Al rojo	No hierve
Volúmen	»	17	13	19
Densidad en forma gaseosa	0,972	4,32	10,3	»
Aspecto	Gaseoso	Sólido, trasluciente.	Metálico	Metálico

Equivalentes gaseosos.

Azoe	2 volúmenes.
Fósforo	1 idem.
Arsénico	1 idem.
Antimonio	Desconocido.

§ 373. Entre tan infinitas y tan variadas combinaciones como nos presenta el estudio de los cuerpos no metálicos, tomemos una, como especie de unidad que nos sirva de tipo para ver si nos es posible reducir á ella las demás. Tomemos, por ejemplo, el agua, por ser la sustancia mas familiar, digámoslo asi, y comparemos con ella los diferentes cuerpos que hemos estudiado en las lecciones anteriores. Veremos que este compuesto puede cambiar unas veces su oxígeno y otras su hidrógeno con ciertos cuerpos simples ó con ciertos grupos mas ó menos complejos, orjinando sustancias que presentan analojías mas ó menos íntimas con él. Reemplacemos, por ejemplo, en al agua, cuya composicion equivalente está representada por el símbolo

$$HO = 2 \text{ vol.}$$

el oxígeno por el azufre, el selenio ó el teluro: tendremos los compuestos

$$HS, HSe, HTe$$

que presentan la mas marcada analojía de propiedades con el agua, y que ademas tienen el mismo agrupamiento mecánico, puesto que los símbolos de estos cuerpos representan dos volúmenes como el del vapor acuoso.

Sustituyamos ahora á este oxígeno cloro, bromo, yodo ó cianógeno, y tendremos los compuestos

$$HCl, HBr, HI, HCy,$$

que presentan con el agua analojías de propiedades mucho mas lejanas que los compuestos antecedentes y cuyo agrupamiento mecánico es diverso, como que los símbolos de su fórmula representan 4 volúmenes en lugar de 2.

Si, pues, se disponen los diferentes compuestos en series, se observa que por sus propiedades y por su modo de ser, los unos se hallan mas distantes y los otros se aproximan mas al agua, pero que todos se pueden conducir á ella mediante sustituciones muy sencillas.

§ 374. Para comprender bien las relaciones que existen entre el agua y los diferentes compuestos químicos, pasemos á estudiar estos últimos bajo el punto de vista de los cambios de los elementos del agua, y asi podremos apreciar los lazos que unen esta sustancia de composicion tan simple con los compuestos mas complejos.

Hagamos, por ejemplo, actuar el cloro sobre el agua

$$HO.$$

Este gas la destruye, segun hemos visto en el § 212, bien sea bajo la influencia del calor ó bajo la de la luz, espulsando su oxígeno para ocupar él su lugar y dando el compuesto

$$HCl:$$

y fácilmente podremos demostrar que han sido necesarios dos volúmenes de cloro para reemplazar uno de oxígeno: y que el compuesto HCl resultante de la union de 2 volúmenes de hidrógeno + 2 de cloro, ocupa 4 volúmenes, mientras que HO resultante de la union de 2 volúmenes H + 1 volúmen oxígeno, solo ocupa 2 volúmenes. Igualmente si referimos el amoniaco al agua, sustituyendo así al oxígeno una proporcion equivalente de azoe, hallamos que hay que emplear 2|3 del volúmen de este elemento para reemplazar uno de oxígeno y que por consiguiente el compuesto HAz 2|3 resultante de la union de 2 vol. H + 2|3 vol. de azoe, solo ocupa 1 1|3 volúmen.

Si queremos que estos diferentes compuestos ocupen el mismo volúmen deberemos formularlos del modo siguiente:

$$H^2O^2 = 4 \text{ vol.}$$
$$HCl = 4 \text{ vol.}$$
$$H^3Az = 4 \text{ vol.}$$

De este modo tendremos cantidades que se corresponden en volúmenes.

§ 735. De la misma manera si referimos los equivalentes de los cuerpos simples á 4 volúmenes, como hemos hecho respecto del agua, del ácido clorídrico y del amoniaco, vendremos á parar en lo que les concierne, á consideraciones muy curiosas que nos demostrarán que presentan una diferencia esencial segun que se consideren en estado libre ó en el de combinacion. Un ejemplo particular nos hará comprender esto mucho mejor.

Cuando ponemos el cloro en presencia de la potasa diluida, damos oríjen á la vez á cloruro de potasio y á ácido hipocloroso que se une con el esceso de álcali. Tal es la reaccion que hemos formulado, § 227, y que repetiremos aquí

$$2Cl+2KO=ClO,KO.$$

Si hacemos actuar sobre la misma disolucion de potasa el cloruro de cianógeno gaseoso CyCl, produciremos, como antes, cloruro de potasio y ácido cianídrico que se une con el esceso de álcali, que es lo que espresa la ecuacion

$$CyCl+2KO=ClK+CyO,KO.$$

Pudiendo considerarse este último fenómeno como el resultado de una doble descomposicion entre el cloruro de cianógeno y el óxido alcalino, nos veremos igualmente obligados á admitir que en la accion del cloro sobre la potasa, se produce un fenómeno enteramente análogo, una verdadera descomposicion, y que el cloro en estado libre no se halla en el mismo estado que en el cloruro de potasio. Deberemos, pues, duplicar el equivalente del cloro y formularle del modo siguiente:

$$Cl^2 = Cl,Cl = 4 \text{ vol.}$$

lo cual reduce el cloro libre á un cloruro de cloro análogo al cloruro de cianógeno. Entonces resultaria el ácido clorídrico de la sustancia de una molécula de hidrógeno en el cuerpo (Cl,Cl) y por consiguiente el equivalente del hidrógeno deberá escribirse:

$$H^2=H,H = 4 \text{ vol.}$$

Lo cual vendria á reducir este cuerpo, como se ha dicho del cloro, á un hidruro de hidrógeno. Tendremos igualmente

$$O^4=O^2,O^2 = 4 \text{ vol.}$$

y por consiguiente, si sustituimos H^2 á O^2 que es su equivalente, tendremos

$$H^2O^2 = 4 \text{ vol, de vapor acuoso.}$$

§ 376. Si ahora consideramos el agua, sustancia tan simple, tan familiar á todos, y cuya composicion está establecida con tanta claridad, como un verdadero tipo, veremos que no hay cosa mas fácil que referir á él los diversos compuestos que hemos examinado hasta el dia y los muchos más que aun nos faltan estudiar.

Sustituyamos, en efecto, á 2 equivalentes del hidrógeno del agua un metal cualquiera, y tendremos el óxido

$$R^2O^2$$

cuya densidad, bajo la forma gaseosa, corresponderia probablemente á 4 volúmenes como la del agua, si fuera posible reducirle á vapor como á esta. Si solo reemplazamos un equivalente de hidrógeno por el metal en cuestion, daremos orígen al hidrato

$$\left.\begin{matrix}H\\R\end{matrix}\right\}O^2$$

No hay, por consiguiente, cosa mas fácil que hacer derivar del agua los diversos óxidos metálicos de composicion análoga. Si ahora reemplazamos estos radicales simples por radicales complejos, podremos esplicar con igual facilidad la generacion de los ácidos que hemos estudiado en la primera parte de este curso. Con efecto, sustituyendo por el hidrógeno del agua, parcial ó totalmente, los radicales compuestos

$$SO^2, AzO\ ClO^4, \text{etc.}$$

tendremos, en el caso de reemplazar una sola molécula de hidrógeno

$\left.\begin{matrix}H\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2$ = 4 volúmenes de ácido sulfúrico monohidratado:

$\left.\begin{matrix}H\\AzO^4\end{matrix}\right\}O_2$ = 4 volúmenes de ácido azoótico monohidratado:

$\left.\begin{matrix}H\\ClO^4\end{matrix}\right\}O^2$ = ? de ácido clórico hidratado.

Si reemplazamos en el agua los dos equivalentes de hidrógeno por los grupos anteriores, tendremos:

$\left.\begin{matrix}SO^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2$ = 4 volúmenes de ácido sulfúrico anhidro:

$\left.\begin{matrix}AzO^4\\AzO^4\end{matrix}\right\}O^2$ = 4 volúmenes de ácido azoótico anhidro:

$\left.\begin{matrix}ClO^4\\ClO^2\end{matrix}\right\}O^2$ = ? de ácido clorídrico anhidro.

Reemplazando ahora á la vez en el agua el hidrógeno por un metal y por uno de los grupos precedentes, tendremos:

$\left.\begin{matrix}SO^2\\M\end{matrix}\right\}O^2$, sulfatos:

$\left.\begin{matrix}AzO^4\\M\end{matrix}\right\}O^2$, azoatos:

$\left.\begin{matrix}ClO^4\\M\end{matrix}\right\}O^2$, cloratos.

§ 477. Pero entre estos compuestos que se derivan del agua por sustituir ciertos grupos al hidrógeno, los hay que presentan entre sí analojías tan sorprendentes como las que nos ofrecen el cloro, el bromo y el yodo, al paso que solo tienen semejanzas mucho mas remotas con otros cuerpos que por el conjunto de sus propiedades pueden á su vez colocarse unos al lado de otros, constituyendo una nueva familia diversa de la primera, pero unidos entre sí por vínculos de parentesco igualmente estrechos. De aquí ha nacido el establecimiento de diversas *séries* que reproducen las curiosas analojías que hemos puesto de manifiesto relativamente á las familias naturales de los cuerpos simples no metálicos.

Este órden de séries (*scriacion*) de los cuerpos análogos, presenta para el estudio de los fenómenos químicos la inmensa ventaja, que permite deducir del conocimiento perfecto de las propiedades de uno de los cuerpos mas importantes de la série, de la familia, la historia casi completa de los otros términos que la componen. Establecida, pues, una série, no tendrá el químico que quiera estudiarla mas que escojer el término que le parezca mas conveniente segun las analojías que quiera hacer resaltar, y que le parezca mas útil formular.

Este término será como una especie de eje alrededor del cual girarán todos los compuestos que le corresponden por sus propiedades, composicion y semejanza de las metamorfosis á que dan oríjen por su contacto con los diversos reactivos: esto lo patentizaremos fácilmente y con mayor claridad cuando nos ocupemos del estudio de las materias orgánicas.

§ 378. Entre los cuerpos que hacen un papel análogo al del hidrógeno, hay algunos, como los metales alcalinos ó ciertos carburos de hidrógeno C^2H^3,C^4H^5, que se pueden considerar como verdaderos metales compuestos, que se colocan á su izquierda; mientras que otros análogos al cloro y al bromo, tales como Cy,SO^2,AzO^4, etc., ocupan la derecha. Se vé, pues, que mediante simples sustituciones efectuadas en la molécula del agua, se puede pasar desde las bases mas enérjicas, como son la potasa y la sosa, á los ácidos mas poderosos, como el sulfúrico ó el nítrico, por intermedios que les sirven de transicion, vr. gr., la alúmina, el óxido de antimonio y el ácido arsenioso.

Del mismo modo si en la doble molécula de hidrógeno = 4 volúmenes, reemplazamos uno ó dos equivalentes por un cuerpo simple ó por uno complejo que funcione de un modo análogo, originaremos infinitas séries de compuestos que se referirán á ella más ó menos estrechamente. Así es, que si reemplazamos H por los diferentes carburos de hidrógeno C^2H^3,C^4H^5,C^6H^7, etc., tendremos una série muy notable de compuestos homólogos del gas de los pantanos, que se podrán formular del modo siguiente:

$\left.\begin{matrix} H \\ C\,H^3 \end{matrix}\right\} = C\,H^4$, gas de los pantanos = 4 volúmenes.

$\left.\begin{matrix} H \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} = C^4H^6$, hidruro de etila = 4 volúmenes.

$\left.\begin{matrix} H \\ C^6H^7 \end{matrix}\right\} = C^6H^8$, hidruro de propila = 4 volúmenes.

$\left.\begin{matrix} H \\ C^8H^4 \end{matrix}\right\} = C^8H^{10}$, hidruro de butila = 4 volúmenes.

Si reemplazamos dos moléculas de hidrógeno por otras dos de los grupos precedentes, nos dará

$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} = C^4H^6$, metila =4 volúmenes, isómero del hidruro de etila.

$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} = C^8H^{10}$, etila =4 volúmenes, isómero del hidruro de butila.

$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} = C^6H^8$, metil-etila =4 vol. isómero del hidruro de propila.

. . . .

El reemplazo ahora de una de las dos moléculas de hidrógeno por un cuerpo simple y por un grupo complejo, nos dará

$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Cloruro de metila = 4 volúmenes.

$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$ Cloruro de etila = 4 volúmenes.

$\left.\begin{matrix} SO^2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Acido cloro-sulfúrico = 4 volúmenes.

$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Cloruro de acetila = 4 vol.

§ 379. Sustituyéndose el hidrógeno por ciertos grupos, dá orígen á cuerpos que se aproximan á los metaloides: y con otros engendra grupos análogos á los metales.

Igualmente reemplazándose el hidrógeno en el agua por ciertos grupos dá orígen á compuestos básicos, mientras que produce compuestos ácidos reemplazándose con otros. Asi la sustitucion de los cuerpos K, Na, Mg, C^2H^3, C^4H^5 etc. por el hidrógeno en la doble molécula de agua, produce compuestos básicos cuya potencia alcalina vá decreciendo desde el primero al último, mientras que la sustitucion de los cuerpos Cy, Cl, Br, $C^4H_3O^2$, AzO^4, SO^2 etc., dá por el contrario productos ácidos, cuyo poder ácido vá aumentando desde el primero al último.

Cuando decimos que entre la potasa y el ácido sulfúrico hay completa oposicion de propiedades, es porque ponemos en paralelo dos puntos que están muy distantes entre sí: pero si comparamos sucesivamente la potasa con la magnesia, despues con la alúmina, la alúmina con el óxido de antimonio, el óxido de antimonio con el ácido arsenioso, el ácido arsenioso con el bórico, y finalmente el ácido bórico con el sulfúrico, vemos desaparecer por grados esta oposicion.

No hay, propiamente hablando, cuerpos absolutamente opuestos por sus propiedades. Esta oposicion solo se manifiesta cuando comparamos dos grados de esta inmensa escala situados á largas distancias uno de otro.

Los ácidos y las bases forman, pues, dos estremos de una série, lo mismo que los metaloides y los metales forman los estremos de otra. Entre los ácidos y las bases, los metaloides y los metales pueden colocarse numerosos cuerpos que permiten pasar de uno á otro por gradaciones, por decirlo asi, insensibles. La naturaleza no procede nunca por saltos violentos, no vamos de uno de sus estremos al otro sino por intermedios en que las propiedades de los que ocupan la parte superior ó inferior de la escala son difíciles de percibir. De aquí la necesidad para la perfecta inteligencia de considerar los puntos estremos y no los términos medios.

§ 380. Por el contacto de los cuerpos vemos producirse á cada momento metamórfosis, que para apreciarlas bien es preciso referirlas, como tendremos ocasion de demostrarlo en una multitud de circunstancias, á la doble descomposicion, que es la espresion mas general de las reacciones químicas.

Si en algunas circunstancias parece imposible referir á esta causa las metamórfosis, que se verifican entre los cuerpos que se ponen en presencia unos de otros, proviene de que el producto final que resulta de este contacto es el resultado de muchas descomposiciones sucesivas que no podemos seguir. Este carácter fundamental que dá la esplicacion de la constitucion molecular de los cuerpos organizados mas complicados, asi como tambien la de los compuestos mas simples de la naturaleza mineral, como tendremos ocasion de demostrarlo en la próxima leccion, nos permite comprender la formacion de diversos compuestos conocidos y prever la de un gran número de compuestos aun no descubiertos.

Nos reservamos dar mas ámplios detalles sobre estas importantes materias al esponer las generalidades sobre los compuestos de la naturaleza orgánica.

Estos ingeniosos modos de ver que permiten simplificar mucho el estudio químico de los cuerpos, se deducen de los trabajos ejecutados en estos últimos años por MM. Williamson y Gerhardt. Este último sobre todo, los ha desarrollado clara, feliz y completamente en memorias muy interesantes, fundándose tanto en esperiencias propias, como en las de sus contemporáneos y antepasados.

LECCION VIGESIMAQUINTA.

METALES.—ALEACIONES.

Clasificacion de los metales.—Imposibilidad de establecer respecto de ellos una clasificacion natural análoga á la que hemos establecido respecto de los metaloides.—Propiedades físicas de los metales.—Opacidad.—Brillo.—Color.—Cristalizacion.—Maleabilidad.—Ductilidad.—Tenacidad.—Conductibilidad para el calor y el fluido eléctrico.—Densidad.—Fusibilidad y volatilidad.—Dureza.—Calor específico.—Estado natural.—Estraccion.=Aleaciones.

METALES.

§ 381. En la leccion anterior, que hemos consagrado enteramente á la revista de la primera parte del curso, hemos hecho ver que era fácil agrupar los cuerpos no metálicos en familias naturales, fundándonos en las analogías de propiedades que su estudio nos dá á conocer. No sucede lo mismo tratando de los metales, respecto de los cuales es preciso establecer una clasificacion puramente artificial.

El carácter en que se funda esta clasificacion consiste en la tendencia mayor ó menor que tienen para unirse con el oxígeno. Esta afinidad puede apreciarse por los tres medios siguientes:

1.° Por la manera con que se conducen con el oxígeno gaseoso á diversas temperaturas.

2.° Por la dificultad que hay en reducir sus óxidos para volverlos al estado metálico.

3.° Por la mayor ó menor facilidad con que operan la descomposicion de una combinacion oxigenada, estable y bien definida, por ejemplo, el agua.

Fundándose en esta consideracion de la afinidad de los metales para con el oxígeno se ha llegado á establecer la clasificacion siguiente:

Primer grupo.	Metales que unidos al oxígeno no le abandonan, ó sólo lo verifican incompletamente.	Los de las cinco primeras clases. Los óxidos de la primera son los mas estables.
Segundo grupo.	Metales que pueden abandonar el oxígeno por el calor para volverle á tomar á una temperatura menor.	El óxido de mercurio calentado á 450° abandona su oxígeno. El mercurio á 350 le vuelve á tomar. Lo mismo sucede con el sodio.
Tercer grupo.	Metales que abandonan su oxígeno bajo la influencia del calor para no volverle á adquirir á ninguna temperatura.	Todos los de la sétima clase.

Pero semejante clasificacion de nada serviria comprendiendo el primer grupo casi la totalidad de los metales. Ha sido, pues, necesario establecer subdivisiones, resultado á que ha llegado M. Thenard examinando atentamente la manera de ser de diferentes metales con respecto á una combinacion oxigenada bien definida, tal como el agua. En efecto, le ha sido fácil cerciorarse de que los metales de este primer grupo verifican la descomposicion del agua en circunstancias muy diversas, apoderándose de su oxígeno y poniendo en libertad el hidrógeno que contiene. ¿No es evidente desde luego que la afinidad de un metal para con el oxígeno será tanto mayor cuanto menos calor exija para verificar la descomposicion del agua? Por medio de este ingenioso método M. Thenard ha establecido hace mas de 30 años la clasificacion artificial que vamos á reproducir con las modificaciones que ha hecho en ella M. Regnault.

CAASIFICACION DE LOS METALES.

1.ª CLASE.—*Metales que descomponen el agua en frio.*

Potasio.
Sodio.
Litio.
Bario.
Estroncio.
Calcio.

2.ª CLASE.—*Metales que descomponen el agua á* + 100°.

Magnesio.
Cerio { Lantano. Didimo.
Glucinio.
Itrio { Erbio. Terbio.
Zirconio.
Torinio.
Ilmenio.
Aluminio.

3.ª CLASE.—*Metales que descomponen el agua pura al rojo ó en frio, bajo la influencia del ácido sulfúrico diluido.*

Manganeso.
Hierro.
Zinc.
Niquel.
Cobalto.
Vanadio.
Cadmio.
Cromo.

4.ª CLASE.—*Metales que descomponen el agua al rojo y no la descomponen en frio bajo la influencia del ácido sulfúrico diluido.*

Estaño.
Antimonio.
Uranio.
Titanio.
Molibdeno.
Tungsteno.
Colombio { Pelopio. Niobio.
Osmio.

5.ª CLASE.—*Metales que descomponen el agua al rojo blanco y no la descomponen en presencia de los ácidos.*

Cobre.
Plomo.
Bismuto.

6.ª CLASE.—*Metales que no descomponen el agua á ninguna temperatura, pudiendo absorver el oxígeno á otra dada, y cuyos óxidos son reductibles á una temperatura mas elevada.*

Mercurio.
Rodio.

7.ª CLASE.—*Metales que no descomponen el agua á ninguna temperatura ni tampoco absorven el oxígeno, y cuyos óxidos se reducen con suma facilidad.*

Plata.
Oro.
Platino.
Paladio.
Rutenio.
Iridio.

§ 382. Al tratar de los cuerpos no metálicos, nos hemos fundado en la propiedad de que los cuerpos que pertenecen á una misma familia natural dan orígen á compuestos dotados de analojías químicas muy íntimas, al mismo tiempo que pueden reemplazarse en las combinaciones conservando su forma cristalina. No sucede lo mismo respecto de los metales, y si se tratáse de clasificarlos por medio del isomorfismo no podríamos llegar á conseguirlo.

A fin de establecer claramente las ideas y de hacernos comprender bien, citaremos un ejemplo: tomemos el manganeso, metal susceptible de unirse en gran número de proporciones con el oxígeno. Tenemos:

Manganeso, Mn, formando con el oxígeno.
- MnO isomorfo con la cal y la magnesia.
- MnO^2 isomorfo con el bióxido de bario.
- Mn^2O^3 isomorfo con el aluminio, los sesquióxidos de hierro y de cromo.
- MnO^3 isomorfo con el ácido sulfúrico.
- Mn^2O^7, isomorfo con el ácido perclórico.

Este ejemplo demuestra del modo mas evidente, que en el estado actual de la ciencia no es posible una clasificacion natural de los metales.

§ 383. Con el nombre genérico de *metales* se designaban antiguamente cuerpos absolutamente opacos, buenos conductores del calor y del fluido eléctrico, y dotados de un brillo muy particular á que se dá el dombre de *brillo metálico*.

Entre sus caractéres, bajo el punto de vista químico, hay dos que sirven para diferenciarlos del grupo de los cuerpos que hemos estudiado en los capítulos precedentes

El primero es que manifiestan poca tendencia á combinarse con el hidrógeno, y en efecto, solo el potasio y el antimonio se hallan en este caso. El segundo, y es carácter que como hemos visto antes merece muy particularmente la atencion en razon de su generalidad, es que todos los metales pueden unirse con el gas oxígeno produciendo por lo menos un compuesto básico.

§ 384. Hemos dicho antes que los metales eran opacos. Ahora bien, ¿esta opacidad es absoluta ó relativa? Las esperiencias que con bastante precision se han hecho, demuestran decisivamente, y puede afirmarse en el dia, que los metales no son completamente opacos, porque cuando su espesor está sumamente atenuado aparecen trasparentes como los demás cuerpos.

El oro reducido á una lámina sutilísima es trasparente, dejando pasar al través la luz de color verde.

Basta para convencerse de esto pegar sobre un vidrio incoloro y trasparente un pan de oro y mirar por detras de él la luz.

Si á una disolucion diluida de cloruro de oro, se añade protosulfato ó protocloruro de hierro, resultará un líquido de color verde, debido á la luz que atraviesa las partículas de oro muy dividido que se encuentran en suspension en el líquido.

Los metales son pues trasparentes siempre que se les dé la tenuidad necesaria para que se manifieste la trasparencia.

§ 385. Los metales se presentan algunas veces bajo la forma de un polvo negro ó gris sin brillo, lo cual proviene de que este desaparece cuando se hallan sumamente divididos, pero si se hace obrar sobre su superficie un cuerpo duro por ej. un bruñidor, toman el brillo particular que se designa con el nombre de *brillo metálico.*

Los metales en polvo estremadamente sutil no tienen la facultad de conducir el calor ó la electricidad sino muy débilmente, es preciso para que se manifieste esta propiedad que haya continuidad entre sus moléculas.

§ 386. Todos decimos que la plata es blanca, el oro amarillo y el cobre rojo; sin embargo no es así; sino que la plata es amarilla, el oro rojo y el cobre de color de escarlata. Esto puede probarse por las sencillas esperiencias hechas por M. Benedicto Prevost, y que consisten en hacer caer un rayo de luz blanca sobre la superficie de un metal sin color, el cual reflejará los diferentes rayos simples del espectro en proporciones casi iguales á las que componen la luz solar. Cuanto menor sea el ángulo de incidencia con que el rayo de luz llegue á la superficie, tanto mas se manifestará este resultado, y por consiguiente el metal presentará el color blanco; á medida que el rayo se acerque á la normal mas color ofrecerá el metal. Como los metales que tienen naturalmente color reflejan con mas abundancia unos rayos simples del espectro que los demás, y como la proporcion de estos últimos varía con el ángulo que el rayo incidente forma con la superficie, resulta necesariamente que el color debe variar con el valor de este ángulo.

Si ahora en vez de hacer reflejar una sola vez el rayo en la superficie del metal, se le hace reflejar muchas veces disponiendo paralelamente una á otra dos placas del metal con que se hace la esperiencia, lo cual tiende á destruir mas y mas los efectos de la luz blanca, se observan despues de ocho ó diez reflexiones sucesivas los resultados que se consignan en el cuadro siguiente:

Cobre: rojo escarlata.
Oro: rojo vivo.
Plata: amarillo puro análogo al del oro.
Zinc: azul índigo.
Hierro: violado.

Estos resultados permiten deducir el color que presentarian estos metales vistos al traslnz, porque deberia ser en efecto el complementario del que presentase el rayo emergente despues de varias reflexiones sucesivas. Tal es precisamente el resultado que nos ofrece el oro, que siendo rojo á la luz reflejada presenta un hermoso color verde á la luz trasmitida.

§ 387. La mayor parte de los metales son susceptibles de cristalizar; el bismuto, el cobre, el oro y la plata nos presentan ejemplos de ello. De aquí la esplicacion de muchos hechos en cuyo número debe contarse el moaré metálico. La hoja de lata, por ejemplo, no es mas que una hoja de hierro cubierta de una capa de estaño fundido: en esta operacion la capa superior se enfria bruscamente y no puede cristalizar, mientras que la inferior cristaliza de un modo visible: si se disuelve entonces esta capa superior por medio de una mezcla compuesta del modo siguiente:

2. Acido azoótico. 3. Acido clorídrico 8 de Agua

ó bien, 1. Acido azoótico. 8. Acido sulfúrico 8 de Agua aparecerán los cristales.

Cuando el metal es susceptible de fundirse á una temperatura poco elevada, como sucede al bismuto, y pasa bruscamente del estado sólido al líquido, se puede usar del método que hemos descrito cuando hablamos de la cristalizacion del azufre.

Muchos metales cuyo punto de fusion es elevado, pueden obtenerse bien cristalizados cuando se separan con lentitud de una de sus disoluciones. Si se introducen por ejemplo en una disolucion cobriza dos láminas de este metal unidas á los estremos de los polos de una pila débil, no tardan en depositarse cristales brillantes, pero de pequeñas dimensiones, sobre la lámina que comunica con el polo negativo. Igualmente se obtiene estaño cristalizado sumergiendo una lámina de este metal en una disolucion concentrada de protocloruro de estaño, sobre la que se echa por medio de una bombilla una capa de agua pura.

Esta estructura cristalina de los metales les hace perder dos cualidades preciosas, la ductilidad y la tenacidad, propiedades sobre las que vamos á dar en seguida algunos detalles. Es verdad que trabajando los metales se pueden modificar algun tanto estas propiedades y hacer que sean menos inconvenientes; pero con el tiempo tienden á recobrar su estructura primitiva, y por lo mismo los objetos construidos con metales modificados por el momento pueden tal vez ser poco sólidos.

§ 388. Cuando se someten los metales á la accion del martillo ó se comprimen entre dos cilindros, es fácil observar que mientras que unos se aplastan tomando la forma de láminas que cada vez son mas delgadas, otros por el contrario se rompen en muchos pedazos tanto menores, cuanto mas violento haya sido el choque ó mas fuerte la compresion. Los primeros se designan con el nombre de *metales maleables* y los segundos con el de *metales quebradizos ó ágrios*.

Con estos últimos aislados no puede hacerse ninguna aplicacion: los primeros, por el contrario, tienen grande importancia en las artes, siempre que los minerales de que se saquen sean abundantes, de fácil laboreo y que por lo tanto su coste sea poco considerable.

Pero hay otros metales que siendo susceptibles de reducirse á hojas delgadas por el *batido* ó la compresion, no pueden hacerse hilos sin romperse. Para espresar esta diferencia de propiedades se dá á la primera el nombre de *maleabilidad* y á la segunda el de *ductilidad*.

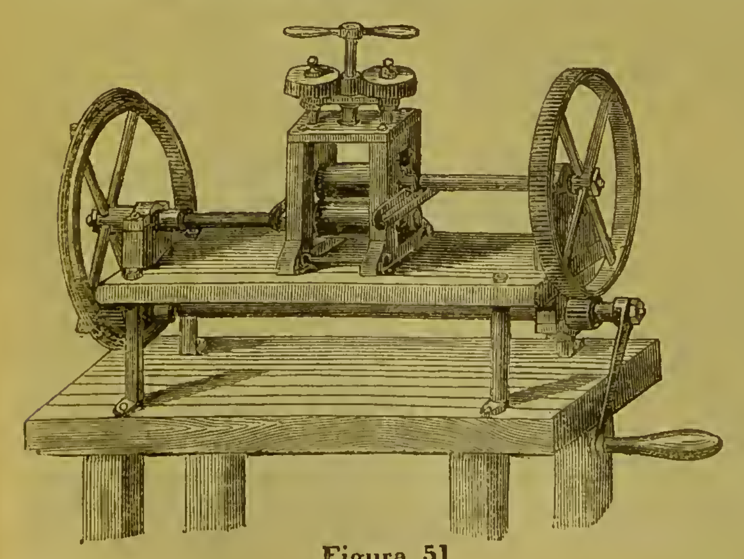


Figura 51.

§ 389. Los metales maleables pueden reducirse á hojas, ya batiéndolos por medio de un martillo de cabeza convenientemente plana, ya haciéndolos pasar por entre los cilindros de un laminador. Estos cilindros (fig. 51), que son de metal muy resistente, se colocan horizontalmente uno sobre otro. Impulsados por velocidades iguales giran en sentido inverso. Cuando se quiere obtener por medio de este sistema una lámina de metal suficientemente delgada, se empieza

por tomar una placa del mismo; se adelgaza por un borde y se coloca en seguida entre ambos cilindros aproximados de tal modo que su separacion sea menor que el espesor de la placa. Colocada de esta suerte se ve obligada á seguir su movimiento, y adquiere un grueso perfectamente igual á la distancia que los separa. Haciéndola pasar varias veces, aproximándolos mas cada una de ellas, se obtienen hojas que van siendo mas delgadas.

En esta especie de aplastamiento que se hace sufrir á las moléculas del metal adquieren un estado de equilibrio forzado, bajo cuya influencia se modifican considerablemente sus propiedades físicas: por esta compresion se hace perder al metal una parte del calor necesario para mantener sus moléculas en un estado de equilibrio estable; calor que, digámoslo asi, ha salido por espresion como de una esponja mojada sale la mayor parte del agua en que está empapada por medio de una presion considerable. En la operacion que se designa con el nombre de *laminado,* el metal se vuelve mas duro, mas quebradizo y si se repitiese un gran número de veces esta laminacion, se romperian las hojas. Para obviar este inconveniente y poder repetir la operacion suficientemente se vuelve á calentar el metal, se *recuece* segun se dice, para que tomen las moléculas otra vez su primitiva posicion de equilibrio. Laminándole y recociéndole repetidas veces se pueden obtener hojas sumamente delgadas.

Empero empleando este método, seria enteramente imposible procurarse las hojas ó panes de oro, que usan los doradores en madera, las cuales son tan delgadas que las lleva el soplo mas leve, necesitándose muchos miles para formar la altura de un milímetro; se comprende, en efecto, que el menor esfuerzo que sobre ellas se ejerciese bastaria para romperlas. Es preciso por lo tanto para obtenerlas recurrir á la operacion del *batido.* Para ello se toman láminas de oro que se hayan adelgazado lo posible con el laminador y se baten con un martillo de cabeza ancha perfectamente plana; las dimensiones de la hoja aumentan considerablemente y cuando está tan adelgazada que el choque del martillo puede romperla se pone, despues de cortada, en cuatro ó en ocho partes entre hojas de pergamino ó de membrana intestinal, y se vuelve á empezar la operacion hasta que tengan el grado de tenuidad que se desea.

El cuadro siguiente representa los metales dispuestos en el órden de su mayor facilidad para pasar por el laminador:

1.° Oro.	4.° Estaño.	7.° Zinc.
2.° Plata.	5. Platino.	8.° Hierro.
3.° Cobre.	6.° Plomo.	9.° Niquel.

§ 590. Cuando para ciertas operaciones es necesario procurarse los metales precedentes, no en forma de láminas sino en la de hilos, se emplea la *hilera.* Esta es una placa de acero templado horadada en toda su estension por agujeros ligeramente cónicos, que van disminuyendo de diámetro desde el primero al último. Se toma la barra metálica, se adelgaza por una de sus estremidades la que se introduce en el primer agujero, y luego que asoma por el otro lado se la coje con una tenaza y se tira con fuerza para obligarla á pasar por el agujero: se repite la operacion en el segundo de estos, luego en el tercero, y asi sucesivamente hasta que se vaya reduciendo al diámetro que se quiera. Como en esta operacion el metal se templa lo mismo que en el laminador y resultan los mismos inconvenientes que alli, es preciso tambien recocerle de cuando en cuando.

Por este medio no es posible llegar á obtener el hilo metálico sino con cierta tenuidad, siendo fácil romperle al menor esfuerzo si se tratase de adelgazar mas: de modo que para conseguir hilos sumamente finos hay que valerse de un artificio particular. Supongamos, por ejemplo, que se quiera tener un hilo de platino sumamente ténue: se colocará un alambre de este metal del grueso de un milímetro, poco mas ó menos, en el eje de un cilindro de plata

perforado préviamente, y todo junto se sometera á la accion de la hilera: como las proporciones de los diámetros del cilindro y del alambre se conservan las mismas despues de estirados los dos, resultará que si el diámetro del cilindro de plata se ha reducido á $\frac{1}{100}$ del que tenia primitivamente, el platino habrá decrecido tambien en igual proporcion. Para aislar este no hay mas que tratar con ácido nítrico el hilo resultante de la hilera, por cuyo medio, disolviéndose la capa esterior de plata, quedará intacto el platino. El mismo procedimiento se empleará para tener alambres de acero muy finos, solo que en vez de ácido nítrico se empleará un baño de mercurio para disolver la plata.

Hé aquí los metales por el órden de su mayor ductilidad:

1.°	Oro.	4.°	Hierro.	7.°	Zinc.
2.°	Plata.	5.°	Niquel.	8.°	Estaño.
3.°	Platino.	6.°	Cobre.	9.°	Plomo.

§ 591. Cuando en la estremidad libre de un hilo metálico fijo por la opuesta se hacen esfuerzos de traccion gradualmente mayores, llega necesariamente un momento en que se rompe. Haciendo esta prueba sucesivamente con hilos de igual longitud y grueso pero de distinta naturaleza, fácilmente se echa de ver que tienen que ser muy diversos los esfuerzos necesarios para romper tales hilos. Ahora bien, si para medir estos esfuerzos se cuelgan pesos en la estremidad libre de cada hilo, la esperiencia demuestra que uno puede sostener, por ejemplo, diez veces mas peso que el que basta para romper otro. Las proporciones entre los diferentes pesos capaces de producir la rotura sirven para medir la mayor ó menor resistencia que presentan estos diversos metales. La resistencia á romperse se llama *tenacidad*.

Si se van colgando sucesivamente pesos á la estremidad de un hilo es fácil observar que se estira; pero segun se van quitando, se le vé recobrar sus primitivas dimensiones: sin embargo, se puede notar que si se continúa añadiendo pesos, llega un punto en que la prolongacion producida queda estacionaria: las moléculas han tomado otra colocacion, y necesariamente están modificadas las condiciones primitivas, de tal manera que un hilo que antes no se rompia sino con un esfuerzo a, se romperá ahora con otro a menor que b. El peso-límite, bajo cuya influencia se consigue la prolongacion definitiva es, pues, lo que se llama *límite de elasticidad normal*. Por consiguiente siempre que se hayan de usar alambres ó barras metálicas para sostener un peso, como por ejemplo, un puente colgante, se deberá tener gran cuidado no solo de no esceder su límite de elasticidad sino ni aun de llegar á él, pues de otro modo seria de temer graves riesgos de accidentes que mas tarde ó mas temprano vendrian á suceder.

La tenacidad es una de las propiedades mas importantes de los metales relativamente á sus aplicaciones. Varía en un mismo metal entre límites bastante estensos, segun su modo de preparacion; y de aqui la necesidad de determinarla en muestras tomadas al intento.

La tenacidad de varios metales se espresa del modo siguiente:

Hierro. . .	250 quilógr.	Plata. . .	85 quilógr.	Niquel. . .	48 quilógr.
Cobre . . .	137	Oro . . .	68	Estaño. . .	16
Platino. . .	125	Zinc . . .	50	Plomo. . .	12

§ 592. La conductibilidad de los metales es la propiedad que tienen de absorver el calórico difundiéndole en su masa. Ingenhousse, antiguamente, y posteriormente, con y mas precision Despretz, han hecho esperiencias que demuestran que esta propiedad varía entre límites muy estensos, como lo enseña la escala siguiente con arreglo á las investigaciones de este físico.

Oro	1000	Hierro	374
Platino . . .	981	Zinc.	363
Plata. . . .	973	Estaño	303
Cobre . . .	898	Plomo	180

En ciertas aplicaciones industriales y principalmente en la construccion de aparatos para evaporar ó para destilar, es del mayor interés tener en cuenta esta propiedad, en razon de que la cantidad de líquido que se evapora ó destila en un tiempo dado depende necesariamente de la potencia conductora del metal de que está construido el aparato. Por esta razon se prefiere el cobre al hierro batido, aunque es mas caro aquel, pero tambien es mas que doble su potencia conductora que la de este.

§ 393. Los metales prestan grandes diferencias relativamente á su conductibilidad para el fluido eléctrico: de ello podemos cerciorarnos por la simple inspeccion del cuadro siguiente que debemos á las investigaciones de M. Pouillet:

Mercurio	100
Hierro	600 á 700
Platino.	855
Oro de 751.	714
Oro de 951.	1338
Oro puro	3975
Plata de 857	4221
Plata de 900	3755
Plata de 965	5152
Paladio.	5791

§ 394. Todos los metales á escepcion del potasio y del sódio tienen un peso específico mayor que el del agua. La tabla siguiente espresa algunos de estos pesos:

Platino	laminado	22,07
	pasado por la hilera . . .	21,04
	forjado	20,34
Oro	forjado	19,36
	fundido	19,26
Mercurio á 0°		13,60
Mercurio sólido á —42°		14,40
Paladio		11,50
Plomo		11,35
Rodio.		11,00
Plata fundida		10,47
Bismuto		9,82
Cobre	en hilos.	8,88
	fundido	8,79
Níquel fundido.		8,28
Manganeso.		8,00
Cobalto fundido		7,81
Hierro	en barras	7,79
	fundido	7,21
Estaño fundido.		7,29
Zinc fundido		6,86
Antimonio		6,71
Cromo		5,90
Sodio.		0,970
Potasio		0,865

§ 395. Colocando al frente de cada metal el número que representa el peso

de su equivalente, al momento se reconoce que los metales se separan en dos grupos. Cuando este peso es inferior á 40, el peso específico del metal es por lo menos 8 veces mayor que el del agua.

Cuando el equivalente del metal se aproxima á 100 ó es mayor, su densidad es por lo menos un decuplo de la del agua.

	Densidad.		Densidad.
Potasio. . . .	0,8	Plata	10,5
Cromo	5,9	Plomo. . . .	11,3
Zinc.	7,0	Mercurio . . .	13,5
Estaño	7,3	Oro.	19,5
Hierro	7,7	Platino. . . .	22,0
Peso atómico inferior á 40		Peso atómico inferior á 100.	

§ 396. Entre los metales hay algunos volátiles; los cuales forman una escepcion y son cinco, á saber: *potasio, sódio, cinc, cadmio y mercurio.* Estos metales son volátiles en la acepcion comun de la palabra, es decir, se pueden destilar como el agua. La plata, el plomo y el antimonio, aunque no se prestan á la destilacion como los anteriores, son sin embargo arrastrados en forma de vapor cuando se los calienta fuertemente en una corriente de gas. Ya hemos indicado fenómenos de este género y con especialidad, en lo que concierne al ácido bórico, que siendo completamente fijo á la temperatura de 100 puede destilar en cantidad notable calentándole con agua en una retorta.

§ 397. Aun cuando solo un corto número de metales son susceptibles de reducirse á vapor, todos son fusibles á una temperatura mas ó menos elevada, habiendo grandísimas diferencias en cuanto á esta propiedad como lo comprueba el cuadro siguiente:

Nombre de los metales.	Temperaturas en grados del termómetro de aire.
Mercurio.	—39°
Potasio.	+58
Sodio.	+90
Estaño.	+230
Bismuto.	270
Plomo.	320
Zinc.	410
Antimonio.	algo inferior al rojo.
Plata.	1000
Cobre.	1090
Oro.	1100
Fundicion.	1500
Hierro dulce.	1600 á 1700
Manganeso.	superior al hierro.
Platino.	hácia 2000

§ 398. Relativamente á su dureza presentan tambien los metales notables diferencias, á saber:

Metales colocados por el órden de dureza.

Manganeso. . . .	Mas duro que el acero.
Cromo	No es rayado por el vidrio.
Niquel	Los raya el vidrio.
Cobalto.	Los raya el vidrio.
Hierro.	Los raya el vidrio.
Antimonio	Los raya el vidrio.
Zinc.	Los raya el vidrio.

Paladio	Los raya el carbonato de cal.
Platino	
Cobre	
Oro	
Plata	
Bismuto	
Cadmio	
Estaño.	
Plomo.	Se raya con la uña.
Potasio.	Blandos como la cera á la temperatura ordinaria.
Sodio	
Mercurio.	Líquido á la temperatura ordinaria.

§ 399. Para elevar á igual número de grados de temperatura pesos iguales de diferentes metales, hay que emplear diversas cantidades de calor. Asi es que si representamos por 1,000 la cantidad de calor necesaria para elevar 1 quilógramo de agua de 0° á 100°, la que necesite para adquirir el mismo aumento de temperatura 1 quilógramo de diferentes metales estará representada por las cifras siguientes:

Hierro. . .	0,1138	Plomo . . .	0,0314
Niquel. . .	0,1086	Bismuto . .	0,0308
Cobalto. . .	0,1070	Antimonio. .	0,0508
Zinc. . . .	0,0955	Estaño. . .	0,0562
Cobre . . .	0,0952	Platino. . .	0,0324
Cadmio . .	0,0567	Paladio. . .	0,0593
Plata . . .	0,0570	Oro. . . .	0,0324

§ 400. Las capacidades de los cuerpos para el calor son sensiblemente constantes entre 0° y 100° respecto de una misma sustancia obtenida por un procedimiento determinado; pero varian marcadamente segun que se eleva la temperatura. MM. Dulong y Petit, que han medido con la mayor escrupulosidad el calor específico medio de muchos metales á altas temperaturas, han encontrado que la capacidad media del hierro es

0,1098 de 0° á 100°
0,1150 de 0 á 200
0,1218 de 0 á 300
0,1255 de 0 á 350

tomando por unidad el calor específico del agua é indicando los grados en el termómetro de aire. Por este ejemplo se vé que la capacidad de un metal aumenta notablemente con la temperatura. Segun los resultados obtenidos por MM. Dulong y Petit respecto de las capacidades de otros muchos metales, los termómetros de capacidades constantes construidos con estos metales y espuestos á la temperatura de 300° del termómetro de aire, parecen indicar:

La plata.	329,3
El zinc	328,5
El antimonio.	324,8
El cobre	320,0
El mercurio.	318,2
El platino	317,9

Asi es, que siendo mas altas las temperaturas indicadas por estos nuevos termómetros que las del termómetro de aire, se demuestra que las capacidades tal cual se han medido van aumentando con la temperatura.

§ 401. Rara vez se encuentran en la naturaleza los metales aislados ó como suele decirse en estado nativo. Apenas se hallan bajo esta forma mas que los que tienen muy poca afinidad para con el oxígeno y que no pueden esperimen-

tar alteracion por parte de los agentes atmosféricos. Los metales que están en este caso son el oro, la plata y el platino, que por esta razon se designan con el nombre de *metales nobles*. La mayor parte de los demás están por lo comun en combinacion con el oxígeno, el azufre ó el arsénico. Los de la primera y segunda seccion existen mas comunmente en estado de sales, carbonatos ó silicatos.

Cuando el metal pertenece á una de las cinco últimas secciones y se halla en estado de óxido, se le aisla ordinariamente haciendo obrar carbon sobre este óxido á una temperatura elevada; el cual apoderándose del oxígeno pasa al estado de óxido de carbono ó de ácido carbónico, segun que la reduccion es mas ó menos difícil, y el metal se revivifica. Si está en estado de sulfuro se empieza por tostar este compuesto, es decir, por calentarle en contacto del aire; los dos elementos de la combinacion se queman, el azufre pasa entonces al estado de ácido sulfuroso gaseoso mientras que el metal se transforma en un óxido fijo. Tratando este último por el carbon como hemos indicado precedentemente, se aisla el metal.

Cuando tratemos de cada metal en particular, haremos una breve indicacion de los procedimientos empleados para su estraccion.

ALEACIONES.

§ 402. Para poderse emplear los metales libres en las artes deben llenar ciertas condiciones, por lo cuál es fácil de concebir que no hay mas que un pequeño número de ellos susceptibles de recibir aplicaciones útiles bajo esta forma. Asi es que de los cincuenta y dos ó cincuenta y tres metales conocidos, solo un pequeño número de ellos, tales como el platino, el hierro, el cobre, el cinc, el mercurio, el plomo, el estaño, el oro y la plata pueden emplearse directamente en estado de metal libre, y aun en la mayor parte de los casos no se usan sino unidos con los demás. Los otros metales ó son muy raros ó no pueden obtenerse sino por medio de procedimientos complicados difíciles, y por lo tanto dispendiosos, ó se alteran con mucha facilidad por la influencia de los agentes atmosféricos, ó se quiebran con un golpe ó esfuerzo; de modo que en ninguno de estos casos pueden emplearse.

Pero si ciertos metales, como por ejemplo el plomo, son demasiado blandos, y otros, como el antimonio, son escesivamente frágiles, y por consiguiente no se puede sacar de ellos en estado libre ningun partido ventajoso; no sucede lo mismo uniéndolos en proporciones convenientes que conoceremos por medio de tanteos; y correjidas las propiedades del uno con las del otro, podremos producir compuestos que se conocen con el nombre de *aleaciones*, susceptibles de utilizarse ventajosamente en las artes. Supongamos, por ejemplo, que quieran fabricarse caractéres de imprenta: no podrian emplearse para ello los metales citados anteriormente; en efecto, el plomo es metal muy blando y se aplastaria por la accion de la prensa, y el antimonio, por otra parte, es muy ágrio y se romperia infaliblemente. Por el contrario, aleándolos en la proporcion de cuatro partes del primero y una del segundo, se obtiene un producto susceptible de modelarse con la mayor facilidad y que presenta bastante resistencia á la accion de la prensa para no aplastarse sin desgarrar tampoco el papel; en una palabra, bue satisface todas las condiciones que su uso exije.

§ 403. No solamente uniendo los metales se cambian sus propiedades, lo cual nada tiene de sorprendente si se atiende á que esto es propio de toda combinacion, sino que haciendo variar las proporciones de los metales que constituyen la aleacion, adquieren caractéres esencialmente diferentes, resultados que haremos notar por medio del siguiente ejemplo:

El cobre en estado libre es un metal demasiado blando para que pueda uti-

lizarse en la fabricacion de piezas de artillería; porque el choque de la bala en el ánima de la pieza, no tardaria en producir cavidades que disminuirian en poco tiempo la exactitud del tiro, y por consiguiente habria que desecharlas. Aleando á este metal una pequeña cantidad de estaño se le hace adquirir mas dureza y cuando se emplean estos metales en las proporciones

Cobre	90
Estaño	10
	100

se obtiene un producto mas duro, mas tenaz y fusible que el cobre, y que no presentando ninguno de los inconvenientes que hemos indicado de este, permite fabricar piezas que resisten un gran número de tiros antes de quedar fuera de uso. Pero esta aleacion tan propia para los usos precedentes, no puede, en razon de su falta de sonoridad, servir para timbres de reloj, campanas é instrumentos de música. Para este efecto se varian las proporciones de los metales aumentando gradualmente la cantidad de estaño; y empleándolos en las siguientes proporciones

Cobre	78 á	80
Estaño	22 á	20
	100	100

se obtiene una aleacion muy sonora, pero muy frágil y que seria por esta razon imposible emplearla en la fabricacion de cañones.

Si se aumenta mas la proporcion de estaño de modo que se eleve hasta el tercio del peso de la aleacion que presentará entonces la composicion:

Cobre.	66,6
Estaño	33,4
	100,0

se obtiene una aleacion blanca, muy quebradiza, susceptible de adquirir muy buen pulimento y que se emplea para la fabricacion de espejos de telescopio.

El plomo, el bismuto y el estaño dan orígen á aleaciones que se funden á temperaturas muy variables: la que resulta de la union de

Bismuto	8
Plomo.	5
Estaño.	3

se funde á 93 ó 95 grados. Esta notable propiedad se ha aprovechado para fabricar chapas fusibles que sirven de válvulas de seguridad en las calderas de las máquinas de vapor.

§ 404. No siempre que reunimos dos metales fundidos para establecer entre ellos el contacto mas íntimo posible, se produce un compuesto resultante de la union de ambos en las proporciones empleadas; sino que se verifica un fenómeno semejante al que se observa poniendo en presencia del ácido sulfúrico la potasa, del azoótico la sosa en cualesquiera proporciones. Se forma necesariamente una combinacion definida, que si no puede separarse por cristalizacion quedará mezclada con la de la sustancia empleada en esceso. Si el baño metálico se ha meneado con cuidado, si la solidificacion de la aleacion se ha verificado bruscamente, el compuesto que se forma queda diseminado en todas las partes de la masa formando una sustancia perfectamente homogénea: si por el contrario, el enfriamiento se verifica con lentitud podrán separarse uno ó muchos compuestos definidos y cristalizables. Tal es el fenómeno que se produce cuando se vuelve á calentar lentamente una aleacion, y que se designa con el nombre de *licuacion*. Fácilmente se comprenderá la dificultad que hay

para formar aleaciones homogéneas cuando se opera sobre grandes masas de materia, y cuando los metales aleados presentan muy notables diferencias en sus densidades y punto de fusion. Así es que la análisis demuestra diferencias por lo comun muy grandes entre las diferentes partes de una misma aleacion.

Lo mismo sucede con los compuestos en que entra el mercurio y que se designan con el nombre de *amalgamas,* los cuales son compuestos definidos diluidos en un esceso de mercurio.

De cualquier modo que sea, las aleaciones poséen propiedades especiales, á propósito para varios usos y de las que las artes sacan un partido muy ventajoso: por lo que crear nuevas aleaciones es en cierto modo dar orígen á nuevos metales, susceptibles con frecuencia de prestar mas servicios á la industria que los mismos metales simples.

No insistiremos mas en estas generalidades, reservándonos describir detalladamente las propiedades y modo de preparar las aleaciones mas importantes para cuando tratemos de cada una en particular.

LECCION VIGESIMA SESTA.

ÓXIDOS METÁLICOS.

Circunstancias bajo las cuales se produce la oxidacion de los metales.—Accion del oxígeno seco y húmedo, en frio y con la influencia del calor.—Clasificacion de los óxidos.—Propiedades físicas de los óxidos.—Propiedades químicas.—Accion del calor, de la luz, de la electricidad.—Accion de los cuerpos simples.—Accion del oxígeno, del hidrógeno, del carbono, del cloro, del azufre, del fósforo.—Accion de los metales.—Accion de los cuerpos compuestos.—Preparacion.

ÓXIDOS METÁLICOS.

§ 405. Fácilmente se comprenderá por el importante papel que hace el oxígeno en los fenómenos químicos, que deben los primeros esperimentadores haber estudiado muy especial y atentamente las menores circunstancias que se producen en la oxidacion de los metales. Todos ellos pueden combinarse con el gas oxígeno, pero hay algunos que no son susceptibles de unirse con él directamente; tales son el oro, la plata, el platino y el iridio.

Entre los demás solo hay uno capaz de absorver el oxígeno seco á la temperatura ordinaria, y es el potasio. Pero todos se apoderan de él formando óxidos mediante una temperatura mas ó menos elevada. Por lo general esta absorcion del oxígeno va acompañada de un desprendimiento de calor tan considerable, que muchas veces basta para producir una incandescencia mas ó menos viva: asi sucede con el hierro y el potasio.

Para producir este fenómeno con toda la intensidad posible es indispensable que la accion sea rápida, lo cual requiere la intervencion de las condiciones siguientes:

Si el metal es poco fusible y lo mismo su óxido, se deberá emplearle necesariamente en estado de suma division; pues de otro modo adhiriéndose el óxido al metal como un barniz, impediria que continuase oxidándose y cesaria por lo tanto la accion al momento. Esto es lo que se verifica con el cobre, que calentado en el oxígeno en hilos ó láminas, no se manifiesta fenómeno alguno aparente, mientras que empleándole en forma de un polvo fino presenta una viva incandescencia.

Si el metal es poco fusible y fuertemente agregado es necesario que el óxido sea fusible ó volátil, porque al correr este fundido ó al reducirse á vapor segun se vá formando se encuentra el metal siempre en las mismas condiciones que al principio y la accion será contínua. Así se ve en el esperimento de la espiral enrojecida por una de sus estremidades, y metida en un frasco lleno de oxígeno puro, § 58.

Por último, si el metal es fusible, es preciso que sea al mismo tiempo volá

til ó que lo sea su óxido, sin lo cual no tardaría en detenerse la accion, porque el óxido formado impediria todo contacto entre el metal y el oxígeno. Ejemplo de esto presentan el cinc y el antimonio reduciéndose el primero á vapor á la temperatura roja, y produciendo el segundo un óxido volátil á la misma temperatura,

Con el aire se verifican resultados enteramente semejantes á los que presenta el oxígeno puro, sin mas diferencia que la menor vivacidad y energía de accion.

§ 406. En todo cuanto llevamos dicho anteriormente solo hemos hablado de la accion recíproca de los metales y del oxígeno, sin intervencion de ningun otro cuerpo: no sucede lo mismo cuando se actúa en presencia de una tercera sustancia, capaz de intervenir por razon de su afinidad para con el óxido que tiende á formarse.

Con facilidad se comprende que puesto un óxido básico en presencia de en metal susceptible de formar un óxido ácido se deberá facilitar su produccion; como igualmente haciendo actuar un ácido sobre un metal que tenga tendencia á producir óxidos básicos, deberá ser mas rápida la formacion de estos últimos. Asi lo vemos en efecto confirmado por la esperiencia diaria. *Ejemplos*: cromo y oxígeno en presencia de la potasa: cobre y oxígeno en presencia del ácido acético. Pero el agua que unas veces tiende á hacer el papel de ácido y otras el de base, deberá favorecer la combinacion del metal con el oxígeno á la temperatura, ordinaria, lo que no es posible suceda cuando los dos cuerpos se hallan uno en presencia del otro en estado seco.

En efecto, si se introduce una lámina de hierro ó de acero pulimentado en un frasco de oxígeno puro y seco, se conservará en él indefinidamente sin perder su brillo en lo mas mínimo: lo mismo sucederá si se la coloca en un frasco lleno de agua destilada hervida, herméticamente tapado. Estas dos esperiencias muy sencillas demuestran, pues, con la mayor claridad, que el hierro no esperimenta la menor alteracion por parte del oxígeno ni del agua pura tomados aisladamente: no sucede lo mismo cuando se los hace actuar simultáneamente. En efecto, abandónese esta lámina de hierro en una atmósfera de oxígeno húmedo, y no tardaremos en verla cubierta de una materia ocrácea á que se ha dado el nombre de *herrumbre ú orin*. Se necesita cierto tiempo para que aparezcan en la superficie las primeras manchas de esta materia; pero una vez producidas, la oxidacion del metal avanza rápidamente. Si analizamos con cuidado este fenómeno, comprenderemos lo que pasa en tales circunstancias.

Las gotitas de agua que se condensan en la superficie de la lámina de hierro están evidentemente saturadas de oxígeno; de modo que hallándose disuelto este gas en cierto estado de condensacion, es mas apto para formar combinaciones y de aquí se origina la oxidacion directa del metal á trechos. Pero el óxido formado constituye por su contacto con el metal un par voltáico, en el que haciendo veces de elemento positivo el metal atrae el oxígeno con mayor fuerza: y como además puede operar la descomposicion del agua bajo la influencia de la corriente producida, resulta una nueva causa de oxidacion. Fácil es demostrar que en esta circunstancia hay descomposicion del agua. Introdúzcanse limaduras de hierro en una redomita con la suficiente cantidad de agua para hacer una papilla, abandónese la mezcla y no tardaremos en recojer una cantidad muy apreciable de un gas fétido, que tiene todas las propiedades del hidrógeno impuro. Además, el hidrógeno procedente de la descomposicion del agua encontrándose en estado naciente con el azoe atmosférico se unen dando orígen al amoniaco, cuya presencia es fácil demostrar en toda herrumbre.

Déjase conocer por lo que acabamos de decir, cómo un metal inalterable por

la accion del oxígeno y del agua separadamente, es susceptible de oxidarse por el concurso de estos dos elementos; y ademas, porqué razon siendo muy lenta la produccion del fenómeno al principio, se acelera cada vez mas una vez empezada la oxidacion. Si se pone en contacto con la lámina de hierro un metal, cuyo estado sea positivo respecto de él, se le puede preservar de la oxidacion: tal es el caso de la galvanizacion del hierro, operacion que consiste en cubrir la superficie del metal con una capa muy delgada de cinc. En efecto, este metal se oxida con rapidez, pero el óxido producido forma una especie de barniz que impide el contacto de la atmósfera con el metal, y se contiene la oxidacion por falta de pábulo.

§ 407. La tendencia de los metales á unirse con el oxígeno puede medirse por tres métodos:

1.° Por el modo de conducirse con el oxígeno gaseoso.

2.° Por la mayor ó menor facilidad con que estos cuerpos se reducen al estado metálico.

3.° Y por último; por la accion de los metales sobre un óxido determinado y se ha dado la preferencia al agua y protóxido de hidrógeno. Combinando estos tres caracterés es como hemos establecido en la leccion precedente la clasificacion de los metales.

CLASIFICACION DE LOS OXIDOS.

§. 408. Si comparamos la reaccion de los diferentes óxidos con cuerpos de naturaleza análoga, no tardaremos en descubrir analogías que revelan la existencia de muchas clases ó categorías entre los óxidos conocidos.

Procediendo asi se han dividido los óxidos metálicos en cinco clases diferentes, á saber:

1.ª los *óxidos básicos*:
2.ª los *óxidos ácidos*:
3.ª los *óxidos indiferentes*:
4.ª los *óxidos salinos*:
5.ª los *óxidos singulares*: grupo notable cuyas especies no todas se unen á los ácidos ni á las bases, y de que puede considerarse como tipo el agua oxígenada.

Los *óxidos de la primera clase* en los cuales reside en el mas alto grado la propiedad básica, son los protóxidos formados por los metales de la primera seccion. No son en verdad los únicos que la poseen, pero son los que presentan este carácter por escelencia.

¿En qué se conoce que un óxido es básico? En la propiedad que tiene de neutralizar los ácidos, de enverdecer el jarabe de violetas, de restituir el color azul al tornasol enrojecido, de volver pardo el color amarillo de la cúrcuma.

Todos los óxidos básicos solubles presentan estas propiedades.

Los *oxidos ácidos* están dotados de propiedades contrarias, es decir, que pueden neutralizar los óxidos básicos. Los que son solubles enrojecen además la tintura de tornasol y el jarabe de violetas. *Ejemplos*: ácido crómico, ácidos del manganeso, ácido ósmico.

Los insolubles no ejercen estas reacciones, pero se combinan entonces con las bases y neutralizan sus propiedades mas ó menos completamente.

Independientemente de los óxidos que forman estas dos categorías, hay otros que unas veces hacen papel de base respecto de ácidos poderosos, y otras el de ácido relativamente á las bases enérgicas. Tales son: el protóxido de plomo, el de zinc, y la alúmina.

A estos se los ha denominado *óxidos indiferentes*.

Los *oxidos salinos* son los que resultan de la union de dos óxidos de un mismo metal, de los que el uno funciona al modo de un ácido y el otro obra co-

mo base. El óxido rojo de manganeso, resíduo de la preparacion del oxígeno, pertenece á este grupo.

Esta combinacion puede en efecto representarse por la fórmula Mn^3O^4, que fraccionada en Mn^2O^3,MnO representa un compuesto de protóxido y de sesquióxido de manganeso.

El óxido de hierro magnético $Fe^3O^4=Fe^2O^3,FeO$ corresponde tambien á esta familia.

Por último, los *óxidos singulares* tienen por carácter una absoluta indiferencia para formar combinaciones: en efecto, no pueden combinarse sino á condicion de perder parte de su oxígeno, lo cual los reduce al estado de óxidos básicos; ó de adquirir mayor cantidad de él, en este caso pasan á óxidos ácidos.

Los bióxidos de bario y de calcio, y los de manganeso, cobre y plomo, pertenecen á esta última categoría.

§ 409. Todos los óxidos son sólidos á la temperatura ordinaria: inodoros á escepcion del ácido ósmico. Por lo general los metales pierden parte de su volatilidad uniéndose con el oxígeno, y por el contrario la aumentan combinándose con el cloro como veremos en la leccion inmediata. Son pocos los óxidos volátiles, v. g. el óxido de antimonio, el ácido ósmico.

Los metales mas volátiles producen por lo general los óxidos mas volátiles, pero la temperatura á que se volatilizan estos, es siempre superior á la en que lo verifican los metales; aunque hay algunas escepciones v. g. el plomo.

Los protóxidos de los metales de la primera seccion son solubles en proporciones considerables en el agua: únicamente la cal es la que entre ellos se disuelve en corta cantidad. La magnesia, los óxidos de plomo y de plata aun son menos solubles: sin embargo el agua en que han estado estos óxidos por algun tiempo tiene la propiedad de enverdecer la tintura azul de violetas como los óxidos alcalinos.

Algunos son blancos; los demás tienen diversos colores. Todos son mas densos que el agua.

§ 410. *Accion del calor.* Los óxidos de las cinco primeras secciones resisten á todas las temperaturas; los de las dos últimas se descomponen todos al fuego. Algunos de los de aquellas pasan á un grado menor de oxidacion, pero nunca se reducen al estado metálico.

Por lo general cuando se calienta un óxido dá siempre orígen, perdiendo oxígeno, al óxido mas estable capaz de producirse en presencia del aire.

Nosotros hemos utilizado esta descomposicion total ó parcial de ciertos óxidos para proporcionarnos oxígeno; por ejemplo: el óxido rojo de mercurio y el peróxido de manganeso.

§ 411. *Accion de la luz.* Hay muchos óxidos que aplicados sobre los tejidos se modifican por la influencia de la luz, bien sea por adquirir nueva colocacion sus moléculas, ó bien por perder en todo ó parte oxígeno que se desprende ó quema el carbono y el hidrógeno de la materia orgánica. Se ha observado que los óxidos cristalizados resisten mejor que en estado pulverulento.

§ 412. *Accion de la pila.* Si se toma un óxido conductor del fluido eléctrico, ó no siéndolo se mezcla con un líquido conductor, y se pone en contacto con los dos polos de la pila, hay descomposicion.

La potasa y la sosa humedecidas se descomponen por la accion de una fuerte pila: el metal va al polo negativo y el oxígeno al positivo.

Todos los óxidos, menos los de la segunda seccion, se descomponen por la pila.

Si se espone á la accion de una pila débil una disolucion de protóxido de plomo en un líquido alcalino hay descomposicion: el protóxido y el oxígeno del agua descompuesta van al polo positivo, dejando depositar peróxido de plomo so-

bre una capa de cobre ó de laton colocada en este polo. Por este medio se cubren estos cuerpos de una capa sumamente ténue, que segun la ley de los anillos de color, presenta todos los colores del espectro.

§ 413. *Accion del oxígeno.* Todos los óxidos parecen ser inalterables en el oxígeno seco á la temperatura ordinaria: bajo la influencia de otra elevada, muchos de ellos son susceptibles de absorver este gas originando compuestos que son los mas estables en estas condiciones. Si operando á la temperatura ordinaria se hace intervenir el agua, los fenómenos son diferentes, y entonces muchos óxidos adquieren la propiedad de absorver el oxígeno. En este caso están los protóxidos de hierro y de manganeso.

§ 414. *Accion del hidrógeno.* Este gas descompone los óxidos de las cinco últimas secciones, á escepcion del protóxido de manganeso, del sesquióxido de cromo, etc. Los de la primera y segunda seccion resisten completamente. Los peróxidos de los metales de la primera seccion pasan por la accion del hidrógeno al estado de protóxidos: se forma agua que tratándose de los peróxidos de potasio, de sodio y de bario, queda combinada con el protóxido formando un hidrato que no se descompone á las temperaturas mas altas, y que si se trata del peróxido de calcio, se desprende porque el hidrato formado por el protóxido de este metal no resiste como los anteriores la accion del calor.

El hidrógeno reduce con suma facilidad el peróxido de hierro bastando para ello el auxilio de una temperatura de 36°. El óxido de carbono tambien reduce el de hierro á una temperatura poco elevada; no es por consiguiente necesaria la considerable que se desarrolla en los hornos altos para reducir el óxido, sino mas bien para determinar la fusion del metal y su separacion de las sustancias estrañas que acompañan al óxido en el mineral.

Reduciendo el óxido por el hidrógeno á la temperatura mas baja posible se obtiene hierro muy dividido en forma de polvo negro; en cuyo estado absorbe con rapidez el oxígeno de la atmósfera que al condensarse en sus poros produce bastante calor para inflamarle. Preparado de este modo el hierro no puede servir para las necesidades artísticas; y recibe el nombre de *hierro pirofórico.*

El cobre en polvo se oxida con desprendimiento de calórico y de luz: fenómenos que tambien se observan en su reduccion.

§ 415. *Accion del carbono.* La accion del carbono sobre los óxidos es análoga á la del hidrógeno: además reduce al estado metálico los óxidos de manganeso y de cromo, la potasa, la sosa, etc.

Si esta reduccion se verifica á temperaturas poco elevadas se desprende ácido carbónico: y si exije la intervencion de una alta temperatura, se descompone este y se obtiene óxido de carbono. Asi es como los protóxidos de potasio y de sodio y aun algunos de la tercera seccion producen óxido de carbono casi puro. La difícil reduccion del óxido de cinc por el carbon, nos ha dado el medio de preparar este gas, § 318.

Con el óxido de hierro y el carbon se obtiene á una temperatura elevada un desprendimiento simultáneo de óxido de carbono y de ácido carbónico. Los óxidos de las últimas secciones se reducen con facilidad aun á bajas temperaturas. Por lo demás la accion varía notablemente segun el estado de agregacion del carbon y del óxido que se emplea. Si por ejemplo tomamos óxido negro de cobre, preparado á la temperatura mas baja posible, y negro de humo muy sutil, la mezcla se inflama al rojo oscuro desprendiéndose ácido carbónico en abundancia, y se obtiene por resíduo cobre metálico. Con el mismo óxido de cobre, calentado préviamente al rojo vivo y carbon vejetal pulverizado, se necesita calentar la mezcla horas enteras para operar la reduccion por completo. Si se emplea polvo de diamante ó de grafito y óxido de cobre en estado de suma agregacion, no hay reduccion.

Estos resultados dejan desde luego preveer que con el óxido de plata y carbon muy

dividido la reduccion será repentina y se lanzará bruscamente parte de la materia.

La accion del boro y del silicio sobre los óxidos debe ser muy análoga á la del carbon.

La del azoe es nula.

§ 416. *Accion del cloro.* Aquí los fenómenos suceden á la inversa: el cuerpo no metálico se une con el metal, no con el oxígeno. Con el cloro y los óxidos secos se obtiene un cloruro y se desprende oxígeno. En este caso se halla la cal como lo esplica la ecuacion siguiente:

$$CaO + Cl = ClCa + O$$

Cada litro de cloro deja libre medio de oxígeno.

Los óxidos básicos son los que mas fácilmente se descomponen por el cloro.

Los de la segunda seccion no sufren descomposicion alguna.

Operando con un óxido de la primera seccion disuelto en agua se obtiene una mezcla de clorato y de cloruro si la disolucion está concentrada: si está diluida, en vez de clorato resulta un hipoclorito.

La accion del bromo, del yodo y del cianógeno es absolutamente idéntica á la del cloro.

§ 417. *Accion del azufre.* Aquí hay una accion doble, pues que el azufre se combina á la vez con los dos elementos del óxido.

Calentando juntos el azufre y el óxido de plata á una temperatura baja, se produce una verdadera esplosion.

Con el azufre y el óxido de mercurio la esplosion es muy peligrosa especialmente operando en grande escala: se forman ácido sulfuroso y sulfuro de mercurio, que á esta temperatura afectan el estado gaseoso.

Con el óxido de cobre se verifica un fenómeno semejante, produciéndose ácido sulfuroso y sulfuro de cobre; solo hay incandescencia.

Triturando rápidamente una mezcla de azufre y de peróxido de plomo se inflama este, dando orígen á ácido sulfuroso y sulfuro metálico.

Estos fenómenos se verifican hasta la tercera seccion. Pero no sucede así respecto de los protóxidos de la primera. Aqui no es ácido sulfuroso lo que se origina, sino ácido sulfúrico que se une con una porcion del óxido: se produce como en el caso anterior, un sulfuro al mismo tiempo.

Con la barita se manifiesta una viva ignicion.

El azufre no tiene accion sobre los óxidos de la segunda seccion, como ni tampoco sobre algunos de la cuarta.

Bajo la influencia del agua obra el azufre de diverso modo. En efecto, si se hierve flor de azufre con una disolucion de potasa ó de barita cáustica, desaparece esta rápidamente, y en el liquido se reconocerá la existencia de un polisulfuro y de un hiposulfito.

§ 418. *Accion del fósforo.* Es análoga á la del azufre.

Si el óxido pertenece á las dos últimas secciones hay formacion de ácido fosfórico y de un fosfuro siempre que puedan resistir la accion del calórico.

Con el óxido de plata no hay necesidad de calentarlo para que haya descomposicion repentina.

Con los óxidos de la segunda seccion no hay accion.

Con los de la primera y tercera hay formacion de un fosfuro y de un fosfato.

Estas acciones son enérgicas, casi siempre se verifican con desprendimiento de calor y de luz.

Si se hacen pasar vapores de fósforo por barita ó cal anhidra, colocadas en un tubo de vidrio situado horízontalmente sobre una rejilla y elevando la temperatura al rojo oscuro, luego que se establezca el contacto del vapor con el óxido se manifestará una incandescencia de las mas vivas. Frio el tubo, se hallará en lugar de cada fragmento blanco de los que se pusieron en él, una materia parda que exhala fuerte olor de fósforo, que se descompone inmediatamente que toca al

agua desprendiendo burbujas de hidrógeno fosforado inflamable espontáneamente.

Si se hace intervenir el agua en la reaccion anterior no sucede el mismo órden de fenómenos: no pudiendo existir el fosfuro alcalino en presencia de este líquido, solo se obtendrán los productos de su descomposicion: y en cuanto á lo demás, no será un fosfato sino un hipofosfito lo que resultará. Esto es lo que espresa la ecuacion del § 145 que esplica la produccion del hidrógeno fosforado gaseoso en la accion recíproca del fósforo y de las disoluciones alcalinas.

Si nos detenemos á estudiar con cuidado los resultados precedentes, vemos que siempre que ponemos en accion sobre los óxidos alcalinos, secos y calentados cuerpos acidificables como el azufre y el fósforo, se obtienen los ácidos mas ricos en oxígeno: mientras que por el contrario, resultan las combinaciones menos oxigenadas cuando interviene el agua.

§ 419. *Accion de los metales.* Fácil es preveer cual será la accion de los metales sobre los óxidos en un gran número de casos. Segun las circunstancias podremos obtener:

1.° La reduccion del óxido y la oxidacion del metal empleado.

2.° La oxidacion del metal y la formacion de una aleacion resultante de la union del esceso de este metal con el del óxido reducido.

3.° La reduccion de parte del óxido empleado, y la formacion de un compuesto del resto del mismo óxido y del nuevamente producido.

4.° La trasformacion del óxido empleado en un óxido inferior que ó bien queda libre, ó bien se combina con el óxido formado.

El potasio descompondrá los peróxidos de la primera seccion y los óxidos de las cinco últimas. Los metales de la quinta descomponen los de las dos últimas.

La enerjía de accion depende del estado de division de las sustancias y de la estabilidad del óxido empleado.

§ 420. *Accion de los cuerpos compuestos.* Es muy varia. Los ácidos formados por los metaloides ó los metales se combinan con los óxidos básicos, de donde resultan sales.

El agua obra de muchas maneras. Se une al mayor número de ellos y produce compuestos designados con el nombre de *hidratos* cuya estabilidad es muy diversa. Así es que los protóxidos de potasio, de sodio, de bario y de estroncio, forman con este líquido combinaciones que no es posible destruir ni aun con el auxilio de la fuerte temperatura capaz de producirse en nuestros hornos, mientras que el hidrato constituido por el óxido de cobre, se destruye en el seno mismo del agua en que se ha formado, á la temperatura de la ebullicion. El agua descompone muchos óxidos entre los que debemos contar algunos óxidos singulares susceptibles de formar, en estado de protóxido, hidratos muy estables: asi se conducen los peróxidos de potasio y de sodio. Finalmente el agua puede descomponerse en algunas circunstancias, como sucede con los protóxidos de hierro, de manganeso y de estaño.

§ 421. *Preparacion.* Muy diversos son los procedimientos que se pueden emplear para la preparacion de los óxidos. El mas directo se reduce á calentar el metal en el oxígeno ó al aire: pero como hay un gran número de metales muy raros en estado libre, este método se limitaria por necesidad á muy pocos.

El procedimiento mas simple y económico consiste en calcinar una sal del metal cuyo óxido se desea obtener. Los carbonatos y los azoatos se prestan perfectamente al intento, porque unos y otros se descomponen fácilmente por la influencia de una temperatura que por lo comun no es muy alta. En algunos casos se emplean los sulfatos: generalmente se atiende á elejir una sal barata, siempre que el óxido resultante de su descomposicion sea puro.

Por lo demás, al tratar de cada metal en particular describiremos detalladamente los procedimientos empleados para preparar los diversos óxidos que es capaz de formar.

LECCION VIGESIMASÉTIMA.

CLORUROS METÁLICOS.—BROMUROS.—YODUROS.—FLUORUROS.—CIANUROS

Cloruros:—Accion del cloro sobre los metales.—Clasificacion de los cloruros.—Accion del calor sobre los cloruros.—Fenómenos de dimorfismo.—Accion de la luz y de la electricidad.—Accion de los cuerpos simples sobre los cloruros.—Metaloides.—Metales.=Accion de los cuerpos compuestos.—Agua.—Acidos.—Bases oxigenadas.—Amoniaco.—Hidrógeno fosforado.—Diversos modos de preparar los cloruros.=Bromuros.—Su analogía con los cloruros.=Yoduros.—Propiedades físicas y químicas.=Fluoruros.=Cianuros.

CLORUROS METÁLICOS.

La accion del cloro sobre los metales es mas enérgica que la del oxígeno. Todos los metales, sin escepcion, son atacados por este gas aun en frio, y en muchos casos con desprendimiento de calor y luz. Introdúzcase, por ejemplo, en un frasco de cloro seco una copelita que contenga un glóbulo de potasio, y se verá que no tarda en inflamarse y en desaparecer originando cloruro de potasio. Echando en el cloro polvo de antimonio, arde con gran energía produciendo cada partícula metálica una chispa brillantísima.

Los metales que no pueden inflamarse en frio en el cloro, lo verifican elevando suficientemente la temperatura como se puede ver con el mercurio. Sea la accion rápida ó lenta siempre hay formacion de un cloruro.

Como todos los cloruros son fusibles ó volátiles, una vez empezada la accion, continúa sin obstáculo alguno, de modo que puede propagarse hasta que haya desaparecido todo el metal, si se ha tenido cuidado de emplear el gas suficiente para ello.

§ 423 Es muy difícil medir con exactitud la tendencia de los diferentes metales á unirse con el cloro: sin embargo, empleando procedimientos análogos á los que hemos descrito para determinar el mayor ó menor grado de afinidad con el oxígeno, se obtendrán resultados satisfactorios.

Así se ha encontrado que

los metales de la primera seccion	descomponen en frio el gas clorídrico, y sus protóxidos son descompuestos totalmente por el cloro con auxilio del calor:

los de la segunda, escepto el manganeso	descomponen en frio el ácido clorídrico, y sus óxidos no son descompuestos por el cloro á ninguna temperatura:
los metales de la tercera seccion	no descomponen el ácido clorídrico seco, sino á una temperatura muy elevada:
los metales de la cuarta, quinta y sesta seccion	no pueden descomponer el ácido clorídrico sino con intervencion del oxígeno y del agua, y sus cloruros no se descomponen por el calor:
los metales de la última seccion	no descomponen el ácido clorídrico en ninguna circunstancia, y el calor descompone sus cloruros escepto el de plata.

§ 424. Los cloruros pueden dividirse en cuatro categorías ó clases perfectamente distintas, á saber:

Los cloruros ácidos,
Los cloruros básicos,
Los cloruros indiferentes,
Los cloruros salinos.

Hasta el dia no se conocen entre los cloruros compuestos que correspondan á los óxidos singulares.

§ 425. Un cloruro metálico corresponde siempre á uno de los óxidos de este metal en el que se reemplazase uno ó mas equivalentes de oxígeno por un número igual de equivalentes de cloro.

En la última leccion hemos visto que si se hace pasar una corriente de cloro seco por cal viva calentada al rojo, es espulsado todo el óxigeno de esta; y que es necesario emplear dos volúmenes de cloro para reemplazar uno de oxígeno, ó en peso gram. 35,5 del primero para 8 del segundo.

De aquí se sigue que cuando un cloruro sea capaz de descomponer el agua por completo, deberá necesariamente descomponer tantos equivalentes de agua como tiene de cloro, produciendo por consiguiente un óxido que contenga todo el oxígeno del agua descompuesta.

Si por el contrario se hace actúar ácido clorídrico sobre un óxido, se forman siempre tantos equivalentes de agua como equivalentes de oxígeno encierra el óxido, y lo mas general es que se produzca un cloruro correspondiente al mismo óxido; en otro caso se desprende cloro.

Estas reacciones pueden esplicarse por las fórmulas siguientes:

1.° .... $MCl + HO = MO + ClH$
$MCl_2 + 2HO = MO_2 + 2ClH$

2.° .... $ClH + MO = MCl + HO$
$2ClH + MO^2 = MCl_2 + 2HO$

En caso de que el óxido no pueda formar cloruro correspondiente como sucede al bióxido de manganeso hay desprendimiento de cloro. Nosotros hemos utilizado esta circunstancia particular para preparar este gas, § 207.

§ 426. Casi todos los cloruros son sólidos á la temperatura ordinaria: sin embargo, hay algunos líquidos y entre ellos tambien los hay muy volátiles

Todos los cloruros, aun los líquidos, son mas pesados que el agua. Los sólidos son inodoros, pero los líquidos exhalan vapores dotados de olor fuerte y penetrante.

El sabor de los cloruros varía, solo el de plata por razon de su insolubilidad es insípido.

Todos los cloruros son fusibles á una temperatura mas ó menos elevada. Casi todos son volátiles; y los que lo son menos dan siempre indicios evidentes de sublimacion en una corriente de gas. Todos son inalterables al fuego, menos

los de la última seccion á escepcion del de plata. Algunos percloruros pierden en estas circunstancias parte de su cloro reduciéndose á un estado de menor cloruracion.

Además el calor produce en los cloruros efectos muy notables de dimorfismo: tal es, por ejemplo, el fenómeno que nos presenta el cloruro de cobalto que siendo rojo en frio, toma un color azul muy intenso cuando se eleva la temperatura un poco. En este caso el cloruro no pierde ni gana, se modifica mediante una diversa colocacion de sus moléculas, que no es permanente porque basta abandonar á sí misma por algun tiempo á la temperatura ordinaria, la materia azul para que recobre su color rojo. Esta esperiencia se puede hacer introduciendo algunos cristales de cloruro rojo en un tubo cerrado á la lámpara que se calienta en baño de maria; la materia roja no tarda en tomar color azul muy intenso que pierde á medida que se vá enfriando.

Esta propiedad del cloruro de cobalto se aplicó en cierta época á la formacion de una tinta simpática: los caractéres trazados con su disolucion que es de color de rosa bajo no se distinguen en el papel, pero calentando éste toman un color azul muy perceptible.

§ 427. La electricidad descompone todos los cloruros, dirijiéndose el cloro al polo positivo y el metal al negativo.

M. Bunsen ha utilizado esta propiedad para obtener los metales de la segunda seccion cuyos óxidos son tan refractarios.

§ 428. La luz obra sobre algunos cloruros de las últimas secciones y principalmente sobre el de plata al que hace tomar color violado que aumenta de intensidad hasta ponerse casi negruzco. Esta propiedad se ha aplicado para fabricar papeles fotogénicos que colocados en el foco de la cámara oscura permiten sacar una imágen inversa de los objetos. Con esta prueba se puede obtener la imágen directa colocándola sobre un papel preparado del mismo modo y esponiéndolo todo á la luz solar. Las sombras ó puntos negros interceptan la luz, mientras que por el contrario, los blancos la dan paso, de modo que la imájen inversa que resultó en la cámara oscura produce otra directa. Ahora no falta mas que sumerjir el papel en un líquido capaz de apropiarse el cloruro de plata que no se ha alterado, v. g. una disolucion acuosa de amoniaco ó de hiposulfito de sosa, y se obtendrá una imágen permanente é inalterable.

§ 429. Muchos son los cuerpos que pueden obrar sobre los cloruros, ya quitándoles el cloro, ya el metal, ya uniéndose á la vez á uno y otro, ya por último combinándose con ellos sin alterarlos en lo mas mínimo. Estudiaremos con algunos detalles la accion de los cuerpos simples y compuestos sobre los cloruros de modo que nos quedará poco que decir cuando tratemos de los bromuros, yoduros y fluoruros, porque con lijeras escepciones serán iguales los fenómenos.

§ 430. *Accion de los cuerpos no metálicos.* El carbono, el azoe, el boro y el silicio no ejercen accion alguna, los dos últimos solo la tienen cuando los cloruros son susceptibles de descomponerse por el fuego.

El hidrógeno descompone los cloruros á una temperatura mas ó menos elevada, á escepcion de los de la primera y segunda seccion. Se forma ácido clorídrico y queda á descubierto el metal. Esta propiedad puede utilizarse con ventaja para obtener ciertos metales, como por ejemplo el hierro y el cobre, en estado sumamente puro.

El oxígeno no nos presenta una accion que se pueda generalizar.

Supuesto que el cloro quita los metales á los bromuros y á los yoduros, se puede deducir que el bromo y el yodo no podrán descomponer los cloruros sino en ciertos casos particulares, como v. g. en el de clorurarse mas el cloruro cediendo parte de su metal al bromo ó al yodo.

El azufre, el silenio, el fósforo y el arsénico no ejercen accion sobre los cloruros de las dos primeras secciones: con los otros verifican reacciones dobles. El fósforo descompone muchos cloruros. Fósforo y cloruro de mercurio.—Mercurio y cloruro de fósforo.—Con el carbon y el vapor de agua hay reduccion á consecuencia de quedar libre el hidrógeno. Haciendo obrar vapor de agua sobre una mezcla de cloruro de plata y polvo de carbon, se desprende ácido clorídrico y se separa plata por efecto de la descomposicion del agua.

Los metales producen efectos muy marcados.

Los de la primera seccion descomponen los cloruros de las demás secciones, cuya propiedad se ha utilizado para la estraccion de los metales térreos. Muchos cloruros volátiles de la cuarta seccion se pueden obtener descomponiendo el bicloruro de mercurio por los metales de este grupo que gozan de esta propiedad. Tambien se echa mano de la accion del mercurio sobre el cloruro de plata para esplotar este metal en las minas del Nuevo-mundo.

§ 431. *Accion de los cuerpos compuestos. Accion del agua.* Los fenómenos que resultan del contacto de los cloruros con el agua, pueden compendiarse del modo siguiente:

1.° Insolubles en agua.	Sub-cloruro de mercurio, sub-cloruro de cobre, cloruro de plata:
2.° Descomponibles en frio.	Cloruros de bismuto, de antimonio, etc.
3.° Descomponibles en caliente.	Cloruros de magnesio, de aluminio, de hierro.
4.° No descomponibles en frio, ni en caliente.	Cloruros de potasio, de sodio, de bario. El de oro corresponde á esta categoría. En efecto, si se añade éter á su disolucion acuosa, se apodera del cloruro de oro, y por evaporacion le abandona intacto.
5.° Descomponibles por intermedio.	El cloruro de estaño mezclado con el de antimonio tiene la propiedad de descomponer el agua.

Esceptuando los cloruros de antimonio y de bismuto que descomponen el agua de un modo evidente, ¿deberán considerarse todos los cloruros, segun lo hacen algunos químicos, como cuerpos que se disuelven pura y simplemente en el agua, ó bien convendrá establecer con respecto á ellos dos categorías, colocando en la primera aquellos que como los cloruros de potasio y sodio se disuelven sin descomponerse, y en la segunda los que obrando sobre sus elementos dan orígen á un óxido y á ácido clorídrico y por consiguiente á cloridratos? Hasta ahora no tenemos razones decisivas para resolver esta cuestion.

§ 432. *Accion de los ácidos.* Si se hacen llegar vapores de ácido sulfúrico anhidro sobre los cloruros de potasio y sodio reducidos á polvo, hay combinacion pura y simple en frio: en caliente se establece entre estos cuerpos una descomposicion recíproca, se forman sulfatos y se desprende una mezcla de cloro y ácido sulfuroso. La reaccion puede espresarse por medio de la ecuacion siguiente:

$$NaCl+2SO^3=SO^3,Nao+Cl+SO^2$$

El ácido sulfúrico hidratado descompone los cloruros formando un sulfato y dejando desprender ácido clorídrico. Sobre esta reaccion está fundada la preparacion de este gas, § 230.

El ácido clorídrico puede unirse á algunos cloruros y dar orígen á compuestos que se designan con el nombre de *cloridratos de cloruros.*

El ácido azótico los trasforma en azoatos, desprendiendo cloro y ácido azooso: no tiene accion sobre el cloruro de plata.

Calentando los ácidos bórico ó silícico anhidros con los cloruros de potasio, ó de sodio secos, no se manifiesta ninguna descomposicion; pero si se hace inter-

venir el vapor de agua, estos cuerpos obran uno sobre otro y se forma ácido cloridrico y borato ó silicato de potasa ó sosa. Esta propiedad se utiliza en las artes para vidriar las vasijas de barro ordinario. En efecto, echando en los hornos donde se cuecen estas vasijas sal marina húmeda, el cloruro en vapor y el agua hallándose en presencia de la alúmina y de la sílice que forman la base de la arcilla, no tardan en establecer necesariamente una reaccion, segun lo que acabamos de decir, entre los elementos de estos compuestos; y la superficie de las vasijas se cubrirá de un barniz compuesto de silicato de alúmina y sosa que destruirá su porosidad.

El ácido sulfúrico es absorvido por algunos cloruros anhidros con los que forma combinaciones definidas. Tales son los cloruros de aluminio, los bicloruros de estaño y de titano, etc. Con respecto á los cloruros disueltos se conduce como con las sales.

§ 433. *Accion de las bases.* Las bases oxigenadas se conducen con los cloruros absolutamente como con las sales.

El gas amoniaco seco se combina con un gran número de cloruros anhidros.

Con el cloruro de calcio, la absorcion es muy rápida.

Cien partes en peso de este cloruro absorven 119 partes de gas alcalino, lo cual conduce á la fórmula

$$CaCl+4AzH^3.$$

Esto esplica la razon de no poder usarse el cloruro de calcio anhidro para desecar el gas amoniaco, y por consiguiente cuán importante es emplear un esceso de cal, cuando se prepara este gas por medio del cloridrato de amoniaco.

El cloruro de estroncio se conduce lo mismo que el de calcio: 100 partes de él absorven 86,7 de amoniaco, lo cual da la fórmula

$$SrCl+4AzH^3$$

análoga á la precedente.

Los cloruros de niquel, de cobre y de cobalto anhidros absorven tambien el gas amoniaco. Lo mismo sucede con los cloruros de aluminio, de hierro, de titano, de antimonio, etc.

El cloruro de plata cuando está en polvo seco y no fundido absorve rápidamente el amoniaco en la proporcion de 17,9 p. 100 de cloruro, lo cual corresponde á la fórmula:

$$2AgCl+3AzH^3.$$

Sometido á la accion de una temperatura superior á 40° este producto deja desprender la totalidad del amoniaco que contiene. M. Faraday ha empleado este compuesto como hemos hecho ver, § 112, para determinar la liquidacion del gas amoniaco.

Ciertos cloruros anhidros, pueden igualmente absorver el hidrógeno fosforado gaseoso que por sus propiedades y composicion corresponde perfectamente al amoniaco. Estos son principalmente los cloruros de aluminio, de titano y estaño.

Los cloruros se combinan fácilmente entre sí, y producen cloruros dobles en los que uno hace veces de base y otro de ácido.

Ejemplos. Cloruros de oro, de platino, de mercurio, de estaño y los cloruros alcalinos. A estos compuestos se dá el nombre de *cloro-sales.*

§. 434. *Preparacion.* Pueden emplearse para la preparacion de los cloruros ocho procedimientos que indicaremos sumariamente.

1.° *Cloro y metal.* El metal se introduce en un tubo de porcelana ó de vidrio, ó en una retorta de la misma materia; se calienta si es necesario, y se hace llegar á su superficie una corriente de cloro seco. Este procedimiento que puede servir para preparar todos los cloruros, no se practica sino para algunos que son volátiles, como v. g. los de antimonio y de estaño.

2.° *Agua régia y metal.* Este método que se comprende en el anterior, en cuanto á que, como él, se funda en la accion directa del cloro sobre el metal, es de mas fácil aplicacion. Sin embargo, aunque exije aparatos mas sencillos, puesto que la reaccion puede verificarse en una cápsula ó en un balon, no puede servir para preparar cloruros descomponibles por el agua. Se emplea principalmente para obtener los cloruros de oro y de platino.

3.° *Cloro y óxido solo algunas veces, y otras acompañado del carbon.* Cuando el óxido es atacado directamente como la cal, basta hacer llegar la corriente de cloro á la superficie de la sustancia calentada convenientemente. En caso de que no lo sea, se mezcla préviamente el óxido con polvo de carbon, y con la mezcla bien íntima y un aceite fijo, se forma una pasta espesa que se calcina despues. Así se procede por lo comun, para la preparacion de los cloruros de aluminio, de titano, etc.

4.° *Acido clorídrico y metales.* Este procedimiento puede servir para trasformar en cloruros los metales de las tres primeras secciones. Sin embargo, no se aplica sino á la preparacion de los cloruros de hierro, de zinc y de estaño.

5.° *Acido clorídrico y óxidos.* Puede servir este procedimiento para preparar todos los cloruros.

6.° *Acido clorídrico y sulfuros.* Como el ácido clorídrico ataca cierto número de sulfuros, es mas cómodo en algunos casos sustituir estos á los óxidos. Se emplea casi esclusivamente este método para preparar los cloruros de bario, estroncio y antimonio, cuyos sulfuros se encuentran á precio cómodo en el comercio.

7.° *Cloruros y metales.* Partiendo de que un metal de una determinada seccion puede descomponer los cloruros de los metales pertenecientes á las que siguen, se puede utilizar para estas preparaciones el deutocloruro de mercurio ó sublimado corrosivo. Se mezcla con este el metal pulverizado, y se calienta en una retorta. Si el cloruro es mas volátil que el de mercurio, es arrastrado á medida que se vá formando y puede condensarse en un recipiente frio: si es fijo, hay que emplear un esceso de cloruro mercurial que se desprende con el metal reducido. Este procedimiento puede servir para la preparacion del bicloruro de estaño y de los cloruros de antimonio, de bismuto y de cinc.

8.° *Doble descomposicion.* Se puede emplear este método para preparar los cloruros insolubles. *Ejemplos*: sub-cloruro de mercurio, cloruro de plata.

§ 435. Hemos dicho antes, § 409, que uniéndose los metales con el oxígeno, daban orígen á compuestos sumamente fijos, al paso que los mismos metales unidos al cloro producen compuestos que con frecuencia son volátiles. Tales son el aluminio, el hierro, el cromo, estaño y titano, cuyos óxidos son enteramente fijos á las mas altas temperaturas de nuestros hornos, al paso que los cloruros destilan en totalidad á temperaturas bastante inferiores al rojo oscuro.

Este resultado no solo le vemos en los metales sino que tambien los metaloides nos presentan ejemplos igualmente sorprendentes. Así vemos que el fósforo, el boro y el silicio, que forman con el oxígeno compuestos sumamente fijos, dan, por el contrario, con el cloro productos correspondientes dotados de estrema volatilidad.

Es fácil esplicar esta diferencia como trataremos de hacerlo comprender. Si comparamos el protóxido de hidrógeno (agua) con el cloruro correspondiente (ácido clorídrico), vemos que el primero no toma el estado gaseoso bajo la presion normal de la atmósfera mas que á la temperatura de 100°; mientras que el segundo exije en las mismas circunstancias una temperatura inferior á —60 para pasar al estado líquido. El hidrógeno en sus relaciones con el oxígeno y el cloro, nos presenta pues fenómenos análogos á los que se observan entre los metales y estos dos cuerpos simples.

Pero formándose óxido y cloruro de hidrógeno por la accion directa de los

elementos que los constituyen y pudiendo estudiarse las combinaciones bajo la forma gaseosa, hallaremos que:

1 vol. vap. acuoso=1 vol. hidr. +1|2 vol. Oxig.
1 vol. gas clorídr.=1|2 vol. hidr.+1|2 vol. Cl.

Es decir, que se contraen la tercera parte los elementos en el primer caso mientras que en el segundo no hay absolutamente contraccion.

El ácido arsenioso y el cloruro de arsénico correspondiente nos ofrecen relaciones semejantes.

Como esta contraccion de elementos aproxima escesivamente las moléculas, fácilmente se comprende que sea menor la volatilidad del compuesto formado. Probablemente á fenómenos del mismo órden deben referirse las diferencias observadas entre los óxidos y los cloruros correspondientes, esperimentando los primeros en su formacion una contraccion que no se produce en los segundos.

BROMUROS.

§ 436. Estos compuestos participan de las propiedades de los cloruros correspondientes, de los que solo difieren en que son menos estables. Puede adoptarse con respecto á ellos la misma clasificacion que para los cloruros.

Los bromuros son en general sólidos y sin olor. Los de la última seccion se descomponen por el calor, esceptuando el bromuro de plata. Los de las demás secciones son todos fusibles y aun la mayor parte volátiles, aunque algo menos que los cloruros que les corresponden.

El cloro desaloja al bromo de sus combinaciones, se forma un cloruro y el bromo queda en libertad: si este cuerpo está en esceso se produce además cloruro de bromo.

El yodo no tiene accion sobre los bromuros, esceptuando el caso de que pueda formarse un bromuro mas rico en bromo que tenga mas estabilidad.

Los bromuros son generalmente menos solubles que los cloruros correspondientes. Los de plata y plomo, y el sub-bromuro de mercurio son los únicos insolubles.

La accion de los cuerpos simples, metaloides ó metales, la de los ácidos anhidros ó hidratados, y la del amoniaco y del hidrógeno fosforado nos presentan resultados que difieren poco de los que hemos espuesto al tratar de los cloruros.

Los bromuros pueden obtenerse mediante procedimientos calcados sobre los que hemos descrito para la preparacion de los cloruros. Su composicion presenta la mas completa analogía con la de estos.

YODUROS.

§ 437. Los yoduros presentan las mayores analogias con los cloruros y bromuros. Pueden como ellos dividirse en yoduros básicos, ácidos, indiferentes y salinos. Además conocemos yoduros que se aproximan en su modo de ser á los óxidos singulares. Los protoyoduros formados por los metales de las tres primeras secciones hacen por lo general el papel de bases, y los de las últimas el de ácidos. Los yoduros de la primera categoría se unen por consecuencia fácilmente con los de la segunda, y dan orígen á compuestos cristalizables que se designan con el nombre de *yodo-sales*.

No conocemos ningun yoduro líquido. Todos son inodoros; la mayor parte tienen color que es muy variado y por lo general muy hermoso, v. g. los yoduros de plomo y de mercurio.

Algunos yoduros, como los de oro y de platino, destilados en vasos cerrados abandonan enteramente el yodo y dejan por resíduo el metal: otros, co-

mo los de potasio, sodio, cinc y mercurio, se subliman: la mayor parte se funden y por enfriamiento se cuajan en masas cristalinas.

El protoyoduro de mercurio presenta bajo la influencia del calor un curioso ejemplo de dimorfismo. Siendo de un hermoso color rojo cuando se ha preparado en frio, le toma amarillo cuando se calienta, volviendo á recobrar su color rojo cuando por algun tiempo se abandona á sí mismo á la temperatura ordinaria.

§ 438. El hidrógeno se comporta con los yoduros del mismo modo que con los cloruros. El oxígeno los descompone al calor rojo, esceptuando los yoduros de potasio, de sodio, de bismuto y de plomo.

El cloro y el bromo los descomponen todos, desalojando al yodo y entrando á sustituirle.

Los yoduros de potasio, de sodio y de cinc, disuelven al modo que lo hace el yoduro de hidrógeno (ácido yodídrico) una cantidad de yodo igual á la que contienen, si están disueltos en 3 partes de agua por lo menos. Si por ejemplo, el yoduro de potasio está disuelto en dos ó tres partes de agua no mas, este compuesto puede disolver dos veces tanto yodo como el que contiene: pero si se añade agua al líquido, el yodo se deposita y la disolucion solo retiene la cantidad de yodo que constituye el yoduro biyodurado.

El fósforo y el azufre obran sobre estos cuerpos como sobre los cloruros apoderándose á la vez del yodo y del metal. El carbono, el boro, el silicio y el azoe no tienen accion sobre los yoduros.

La accion de los metales es igual á la que ejercen sobre los cloruros.

§ 439. Muchos yoduros se disuelven en el agua y principalmente los alcalinos. Los de plomo, cobre, bismuto, mercurio y plata son completamente insolubles en ella: algunos se descomponen en contacto de este líquido como v. g. el biyoduro de estaño y el yoduro de antimonio, trasformándose en ácido yodídrico que se disuelve y en óxidos que se precipitan.

Los ácidos clorídrico y bromídrico disueltos en agua no tienen accion sobre los yoduros: en estado seco, el primero descompone algunos yoduros al rojo oscuro, produciendo un cloruro y ácido yodídrico.

El ácido yodídrico se une con diversos yoduros formando compuestos que se designan con el nombre de *yodidratos de yoduros*.

El ácido sulfídrico obra sobre los yoduros siempre que los metales que encierran pueden producir sulfuros insolubles, formándose además ácido yodídrico.

Los ácidos azoótico y sulfúrico concentrados é hirviendo los alteran. Los yoduros de los metales de las últimas secciones se combinan fácilmente con los de las primeras, produciendo yoduros dobles que corresponden á los cloruros dobles. Estos compuestos se obtienen directamente y tienen por lo comun poca estabilidad.

Ejemplo: Yoduros de plomo y de mercurio con yoduros alcalinos.

Algunos cloruros disuelven en caliente los yoduros, abandonándolos en forma cristalina al enfriarse.

Los yoduros se pueden obtener mediante procedimientos análogos á los que hemos descrito para la preparacion de los cloruros.

FLUORUROS.

§ 440. Los fluoruros ofrecen siempre con los reactivos de color, reacciones ácidas ó básicas muy marcadas: tambien los fluoruros dobles son muchos y fáciles de producir.

Todos los fluoruros son sólidos, solo el de títano es líquido: todos son mas ó menos fusibles, y algunos muy volátiles.

La accion del hidrógeno y del oxígeno debe ser análoga á la que estos cuerpos ejercen sobre los cloruros.

El cloro, el bromo y el yodo no ejercen accion sobre estos compuestos: únicamente algunos proto-fluoruros se trasforman en perfluoruros, y en cloruros, bromuros ó yoduros.

Sin embargo, parece que el cloro puede descomponer los fluoruros de mercurio y de plata. La accion del fósforo y del azufre debe ser análoga á la del cloro. El carbono y el azoe no ejercen ninguna. El boro y el silicio pueden descomponer algunos fluoruros de las últimas secciones y dar fluoruros de boro y de silicio.

Los metales pueden sustituirse unos á otros en los fluoruros, pero de esta accion resultan á veces fluoruros dobles.

§ 441. *Accion del agua.* Solubilidades invertidas.—Fluoruros térreos insolubles.—Fluoruro de plata soluble.

Los fluoruros alcalinos disueltos en agua se destruyen por evaporacion, se separa un fluoridrato de fluoruro en forma cristalina y el agua presenta reaccion alcalina.

Los ácidos descomponen fácilmente en frio los fluoruros solubles; y, por el contrario, tienen muy poca accion sobre los insolubles. En caliente los ácidos poderosos descomponen todos los fluoruros. Tal es la accion del ácido sulfúrico en su máximum de concentracion sobre el fluoruro de calcio § 263, accion que hemos utilizado para la preparacion del ácido fluorídrico. Los fluoruros simples tienen una gran tendencia á unirse y producen entonces fluoruros dobles.

Los fluoruros pueden obtenerse por medio de procedimientos enteramente fundados en los que hemos descrito antes para la preparacion de los cloruros.

CIANUROS.

§ 442. En estos compuestos, el cianógeno juega el mismo papel que el cloro, el bromo ó el yodo. Dos volúmenes de cianógeno reemplazan 2 volúmenes de cualquiera de estos cuerpos.

Los cianuros de los metales de las dos últimas secciones se descomponen por solo la accion del calor. Los de la primera, por el contrario, resisten á la temperatura roja.

Los cianuros en su mayor parte se descomponen por el ácido clorídrico, formándose un cloruro correspondiente, y el ácido cianídrico que queda libre se separa. Si se emplea el ácido clorídrico en esceso, el ácido cianídrico libre se descompone en presencia de tres moléculas de agua, se produce amoniaco que se une al ácido clorídrico y se obtiene ácido fórmico. Ya hemos indicado esta reaccion, § 348.

Los cianuros de los metales de la segunda seccion resisten á la accion de los oxácidos diluidos, los hidrácidos les descomponen por el contrario con suma facilidad.

Todos los cianuros pueden obtenerse por la accion recíproca del ácido cianídrico y de los óxidos.

En las circunstancias en que no se altera el cianógeno, los cianuros se conducen absolutamente como los cloruros.

Daremos mas ámplios detalles sobre estas materias cuando hagamos detenidamente el estudio de los derivados del cianógeno.

LECCION VIGÉSIMAOCTAVA.

SULFUROS METÁLICOS.—AZOTUROS.—FOSFUROS.—ARSENIUROS.

Fenómenos que se producen en el contacto del azufre y los metales.—Propiedades físicas de los sulfuros.—Accion del calor sobre los sulfuros.—Accion recíproca de los cuerpos simples y de los sulfuros.—Accion del hidrógeno, del carbono, del cloro, del bromo, del yodo.—Accion del oxígeno.—Accion del agua.—Clasificacion de los sulfuros.—Monosulfuros.—Polisulfuros.—Sulfidratos de sulfuros.—Procedimientos de preparacion.—Medios de reconocerlos.=Azoturos.=Fosfuros.=Arseniuros.

SULFUROS METÁLICOS.

§ 445. El azufre forma con los metales, compuestos muy semejantes á los óxidos propiamente dichos. La combinacion que se verifica en la mayor parte de los casos de un modo directo, se efectúa rara vez á la temperatura ordinaria; pero si se eleva hasta el grado necesario para fundir el metal ó reducir el azufre á vapor, la combinacion es muy rápida y se observa en un gran número de casos un desprendimiento de calor y luz bastante intensos.

El azufre y el potasio calentados en una campana encorvada llena de gas azoe en el momento en que se verifica la combinacion, despiden una luz muy viva.

Calentando limaduras de cobre con azufre en la proporcion de 60 partes de metal y 30 de flor de azufre, la masa se pone candente cuando pasa la temperatura de fusion de este último, y se obtiene por resíduo una masa de color gris azulado que es sulfuro de cobre. La plata, el hierro, el plomo, etc. se conducen de la misma manera.

Con el mercurio es peligrosa la esperiencia: operando sobre cantidades algo notables de estas materias, la combinacion se efectúa de un modo tan rápido, cuando las sustancias han llegado á la temperatura conveniente, que una porcion del sulfuro de mercurio es lanzado fuera del crisol.

Puesto un cilindro de azufre sobre una placa de hierro enrojecida, produce en ella un agujero en razon de que se forma un sulfuro de hierro muy fusible.

Algunos metales resisten á la accion del azufre, en cuyo número se cuentan el oro y el platino. Tambien el cinc resiste del mismo modo, lo cual puede parecer estraño en razon del lugar que ocupa en la clasificacion de los cuerpos:

sin embargo, si se calienta este metal con azufre en una retorta de barro, este último pasa destilado mientras que queda por resíduo cinc metálico puro.

§ 444. Es muy diversa la tendencia de los metales á unirse con el azufre. La esperiencia conduce á adoptar para los metales comunes de las cinco últimas secciones el órden siguiente, que espresa su grado respectivo de afinidad para con este cuerpo:

Cobre.	Plomo.
Hierro.	Plata.
Estaño.	Antimonio.
Zinc.	

Parece sorprendente, segun acabamos de decir, que el cinc ocupe el cuarto lugar; pero la tabla precedente no indica mas que una cosa, á saber: que un sulfuro de estos metales, calentado con un metal que le precede en la série le cederá su azufre, mientras que el metal quedará libre. La naturaleza nos ofrece en abundancia sulfuro de plomo: este último calentado con hierro pondrá el plomo en libertad, reaccion que puede por lo tanto servir para estraer el plomo de su sulfuro. Lo mismo sucede con los sulfuros de mercurio y antimonio que el hierro descompone al calor rojo con la mayor facilidad.

§ 445. Hemos dicho anteriormente que el azufre y los metales no se unian á la temperatura ordinaria cuando estaban ambos en estado seco; pero si se hace intervenir agua no sucede lo mismo, pues en algunos casos puede verificarse la reaccion con suma facilidad.

Así mezclando el azufre en flor con limaduras de hierro, no se produce nada si ambos cuerpos están perfectamente secos, y la mezcla puede permanecer indefinidamente en este estado sin esperimentar ninguna modificacion; pero si se añade un poco de agua, la combinacion se efectúa gradualmente con desprendimiento de calor. Este resultado se obtiene operando del modo siguiente: Se toman 2 partes de limaduras de hierro y 1 de flor de azufre y se hace una pasta blanda con agua tibia que se introduce en una redoma de fondo plano, á cuyo cuello se adapta un tubo encorvado que se sumerje en mercurio ó en agua. Abandonando la mezcla en un paraje en que la temperatura de la atmósfera sea algo elevada, el fenómeno se verifica con mucha rapidez, se desprende vapor de agua en abundancia, y queda en la redoma una masa negra que es sulfuro de hierro hidratado. Lemery á quien se debe el descubrimiento de este fenómedo esplica asi la formacion de los volcanes; de aquí el nombre de *volcan de Lemery* dado al sulfuro de hierro preparado de esta manera.

Las limaduras de cobre mezcladas con flor de azufre dan resultados semejantes cuando se les añade un poco de agua.

Los barriles de hierro que se tapan con azufre se toman al momento á causa del sulfuro de hierro que se forma, el cual en contacto del aire se convierte lentamente en sulfato.

Empero, un gran número de metales resisten á la accion del azufre seco ó húmedo á la temperatura ordinaria.

§ 446. La mayor parte de los sulfuros tienen color, algunos ofrecen tintes muy hermosos: tales son los de mercurio, estaño, etc. Algunas veces están formados de escamas blandas y flexibles, como en el bisulfuro de estaño, pero lo mas comun es que sean quebradizos: y esto esplica la razon de que el hierro, el cobre, el platino y generalmente los metales que contienen azufre, pierdan gran parte de su malcabilidad.

Los monosulfuros de las cinco primeras secciones son indescomponibles por el calor, mas volátiles por lo general que el metal de que proceden. Si este es volátil á una temperatura elevada, el sulfuro la exijirá mayor todavia. A esta propiedad de los sulfuros es á la que probablemente es debida la formacion de los filones metálicos.

Algunos son volátiles á un calor inferior al rojo, tales son el sulfuro de mercurio y el de arsénico.

Si se hace pasar vapor de sulfuro de mercurio por un tubo de porcelana enrojecido, se produce una esplosion resultante de la descomposicion de este producto en sulfuro y mercurio, los cuales á esta temperatura tienen una tension considerable.

El bisulfuro de estaño calentado al rojo pierde la mitad de su azufre y pasa al estado de proto-sulfuro. El bisulfuro de hierro ó *pirita marcial* tambien pierde en iguales circunstancias una porcion de su azufre, resultando de esta accion un sulfuro de hierro magnético correspondiente por su composicion al óxido de hierro magnético. En cierta época se practicó en Francia este procedimiento para estraer el azufre del sulfuro de hierro.

§ 447. Entre los sulfuros hay algunos que varian de forma y de color segun el método con que están preparados: así es que el sulfuro natural de antimonio es gris, mientras que el preparado artificialmente por medio del óxido de antimonio y del ácido sulfídrico es rojo. Lo mismo sucede respecto del sulfuro de mercurio que siendo negro cuando se obtiene por precipitacion, es de color rojo violáceo cuando se prepara por la via seca. Estos son fenómenos de dimorfismo.

Todos los sulfuros de la primera seccion son solubles en agua: si el metal se halla combinado con el azufre equivalente por equivalente, las disoluciones son incoloras; el color varía del amarillo rojizo al rojo pardo segun que el metal está unido á una preparacion mayor ó menor de azufre.

Se dá el nombre de *monosulfuros* á los sulfuros incoloros de la primera seccion; y el de *polisulfuros* á los sulfuros de color, sea cualquiera la cantidad de azufre que contengan.

Todos los sulfuros alcalinos, sin escepcion, son venenosos: son caústicos, y sus disoluciones reproducen los sulfuros intactos, por evaporacion.

Los sulfuros de la segunda seccion descomponen el agua: formándose ácido sulfídrico, y quedando por resíduo un óxido.

Los sulfuros de la tercera seccion producen sulfuros hidratados; los cuales cuando se calientan, descomponen el agua originando óxidos y ácido sulfídrico. En cuanto á los sulfuros de las cuatro últimas secciones, que son completamente insolubles, no se alteran de ningun modo por el agua, ni en frio ni en caliente.

§ 448. Hasta el dia se ha estudiado poco la accion recíproca de los sulfuros y de los cuerpos simples.

Se sabe que algunos sulfuros se descomponen por el hidrógeno, formándose ácido sulfídrico, que se desprende, y quedando el metal puro. El carbono obra igualmente sobre algunos produciendo sulfuro de carbono.

La accion del boro, del silicio y del fósforo no se ha estudiado. El azoe no les hace esperimentar ninguna alteracion.

No sucede lo mismo con el cloro, el bromo y el yodo. Todos los sulfuros sin escepcion se descomponen por el cloro trasformándose en cloruros. No todos son atacados con igual facilidad por este cuerpo: los sulfuros básicos lo son muy dificilmente, obteniéndose siempre por resíduo cloruros simples: los sulfuros ácidos y los salinos lo son por el contrario con suma facilidad por el cloro, aun en frio. Por esta razon es tan fácil de ejecutar la análisis de los sulfuros dobles por medio del cloro gaseoso.

El bromo y el yodo obran de un modo análogo. Pero entre todos los cuerpos simples el oxígeno es aquel cuya accion se ha estudiado mas detenidamente y merece fijar mas particularmente nuestra atencion por su importancia.

§ 449. El oxígeno seco descompone todos los sulfuros á una temperatura

elevada: pero dá orígen á productos diferentes segun la naturaleza del sulfuro empleado.

Si se calienta sulfuro de mercurio al aire libre se formará ácido sulfuroso y mercurio metálico, siendo incapaz de unirse este metal al oxígeno á la temperatura á que se verifica la reaccion. De aquí ha tomado orígen el procedimiento que se sigue en las artes para la estraccion de este metal tostando fusulfuro.

El sulfuro de antimonio colocado en iguales circunstancias dará ácido sulfuroso y óxido de antimonio, en razon de que el antimonio es susceptible de absorver el oxígeno á esta temperatura formando un compuesto muy estable.

Por el contrario, el sulfuro de bario calentado en contacto del aire se trasforma en sulfato de barita: los demás sulfuros de la misma seccion dan un resultado enteramente semejante.

Todos estos fenómenos fáciles de analizar cuando se hace intervenir el oxígeno á una temperatura elevada, cambian cuando el sulfuro está en presencia del aire húmedo á la temperatura ordinaria. Asi es que el sulfuro de hierro espuesto al aire húmedo se trasforma rápidamente en sulfato de protóxido de hierro: si está muy dividido, la temperatura se eleva, se desprende gas sulfuroso, y se obtiene por resíduo óxido de hierro.

Estos fenómenos nos dan la esplicacion de los incendios de las ulleras, en razon de que las ullas contienen siempre cierta cantidad de bisulfuro de hierro que se halla á veces diseminada en forma de hojas delgadas en medio de la masa carbonosa.

Los sulfuros de lá primera seccion reducidos á un estado de suma division se inflaman con el contacto del aire. Esto es lo que sucede con el monosulfuro de potasio que se obtiene operando del modo siguiente: Se calienta hasta el rojo de cereza una mezcla de 9 partes de sulfato de potasa seco sutilmente pulverizado y 5 de negro de humo, en una retorta de porcelana provista de un tubo barométrico que se sumerja en el mercurio. La operacion debe conducirse con la mayor lentitud, y cuando ha cesado por completo el desprendimiento gaseoso se deja enfriar la retorta. El mercurio sube con rapidez en el tubo barométrico, por cuyo medio se efectúa el enfriamiento resguardado del contacto del aire. Este sulfuro preparado asi es muy combustible y se inflama produciendo chispas brillantes cuando se le arroja al aire, por cuya razon se le ha designado con el nombre de *piróforo*.

Segun Gay-Lussac, la inflamabilidad del piróforo es debida á la estremada division del sulfuro de potasio.

Los sulfuros de los metales pertenecientes á la primera seccion absorven el oxígeno con gran facilidad cuando están disueltos: Scheele utilizó esta propiedad para analizar el aire atmosférico. En efecto, el sulfuro de amonio (sulfidrato de amoniaco) agitado en un frasco con un poco de agua absorve el oxígeno rápidamente y deja libre el azoe.

La disolucion incolora del monosulfuro de potasio espuesta al aire absorve oxígeno y se descompone completamente formándose entonces un polisulfuro de potasio, y el líquido toma color amarillo.

$$2KS+O+CO^2=KOCO^2+KS^2$$

Pero esta reaccion solo es parcial, cesa muy pronto; el oxígeno se dirije á la vez sobre el potasio y sobre el azufre, resultando hiposulfito de potasa que queda mezclado con el carbonato de la misma base, volviéndose incoloro el líquido. Esto es lo que espresa la ecuacion

$$KS^2+3O=S^2O^2,KO.$$

§ 430. Los sulfuros pueden dividirse como los óxidos en cinco clases:

Sulfuros básicos.
Sulfuros ácidos.

Sulfuros indiferentes.
Sulfuros salinos.
Sulfuros singulares.

Los monosulfuros de la primera seccion y los de la tercera son esencialmente básicos.

Los sulfuros ácidos no tienen accion sobre el agua: se disuelven instantáneamente cuando se ponen en contacto con un sulfuro básico soluble. El sulfuro de antimonio en contacto con el sulfuro de potasio dá un compuesto conocido con e nombre de *sulfo-antimoniato de sulfuro de potasio*.

Algunos sulfuros de la tercera y de la cuarta seccion hacen unas veces el papel de sulfuros ácidos y otras el de sulfuros básicos.

Los sulfuros singulares pueden obtenerse echando una disolucion de polisulfuro de potasio en la solucion de una sal formada por un metal de las últimas secciones. El precipitado obtenido puede afectar colores diferentes, segun que el sulfuro de potasio esté mas ó menos sulfurado.

Los sulfuros alcalinos se combinan con el ácido sulfídrico y forman compuestos solubles y cristalizables, conocidos bajo el nombre de *sulfidratos de sulfuros*.

Los sulfuros de la primera seccion forman, pues, tres clases distintas, á saber:

Los monosulfuros.
Los polisulfuros.
Los sulfidratos de sulfuros.

§ 451. Para preparar los monosulfuros se pueden emplear dos procedimientos diferentes. El primero resulta de la descomposicion de los sulfatos por el carbon: el segundo se funda en la descomposicion de los óxidos por el ácido sulfídrico.

En el primer caso tenemos

$$SO_3, MO+4C=4CO+MS.$$

Para obtener un monosulfuro por el segundo método se opera del modo siguiente: Supongamos que se trata de preparar el monosulfuro de potasio: se toma un peso dado P de potasa, se disuelve en una corta cantidad de agua, y se divide esta disolucion en dos partes iguales. Una de estas partes se somete á la accion de una corriente de gas sulfídrico hasta que deje de absorver gas, por cuyo medio se forma un sulfidrato de sulfuro de potasio:

$$KS, HS.$$

Mezclando este producto con la otra parte de la disolucion se obtendrá un monosulfuro puro que se podrá cristalizar por evaporacion. En efecto tendremos

$$KS,HS+KO=HO+2KS.$$

Los polisulfuros se preparan, bien sea fundiendo un esceso de azufre con un álcali cáustico ó carbonatado, ó bien hirviendo un óxido soluble con un esceso de azufre. En el primer caso se forma un sulfato y un polisulfuro; en el segundo un polisulfuro y un hiposulfito.

§ 452. La constitucion de los sulfidratos es tal que el ácido sulfídrico y los sulfuros que los componen contienen la misma cantidad de azufre: están pues epresentados por la fórmula general.

$$SH, SM.$$

Estos compuestos tienen todos olor y sabor de huevos podridos, muy pronunciados: cuando están puros son incoloros.

Todos son solubles en agua: los de potasio, sodio, litio, estroncio y bario pueden existir en estado sólido y en forma cristalina: los de calcio y de magnesio solo pueden obtenerse en disolucion.

Calentados en vasos cerrados hasta el rojo naciente los sulfidratos de sulfu-

ros de potasio y de sodio resisten la descomposicion: los de bario y de estroncio dejan desprender su ácido sulfídrico. Los de calcio y magnesio le desprenden aun antes de llegar el líquido al punto de ebulicion.

Sus disoluciones se descomponen al aire formando primero agua y un bisulfuro de color, y despues un hiposulfito incoloro.

El cloro, el bromo y el yodo las descomponen.

El azufre auxiliado del calórico desaloja el ácido sulfídrico y forma polisulfuros.

Los sulfuros ácidos descomponen las disoluciones de los sulfidratos de sulfuros, desalojan el ácido sulfídrico y producen sulfuros dobles.

Estos compuestos se obtienen en estado de pureza, como hemos visto anteriormente, haciendo pasar un esceso de gas sulfídrico por las bases disueltas ó diluidas en agua, teniendo cuidado de que el sulfidrato no tenga contacto con el aire.

§ 453. Y ahora, ¿cómo podremos distinguir un sulfuro de un sulfidrato? Por el procedimiento siguiente: Si ponemos cloruro de plomo en contacto del sulfidrato de sulfuro de potasio, se precipita sulfuro de plomo negro, insoluble, y se desprende ácido sulfídrico. Tenemos en efecto:

$$KS,HS+PbCl=KCl+PbS+HS$$

Si por el contrario hubiésemos empleado un monosulfuro no hubiera habido desprendimiento de ácido sulfídrico, porque entonces solo tendriamos.

$$KS+PbCl=KCl+PbS.$$

Los polisulfuros se distinguen á su vez de los compuestos precedentes en que por la adicion de un ácido se obtiene además del desprendimiento de ácido sulfídrico un depósito de azufre.

SELENIUROS Y TELURUROS.

§ 454. El selenio y el teluro uniéndose con los metales forman combinaciones que presentan marcadísimas analogías con los sulfuros, bajo el punto de vista de las propiedades y de la composicion. Siendo poco conocidos estos compuestos, y no teniendo hasta el dia objeto de aplicacion, nos contentamos únicamente con indicar aquí su existencia.

AZOTUROS METÁLICOS.

§ 455. El azoe forma con los metales combinaciones, por lo general muy instables, poco conocidas aun, que se deshacen con frecuencia, bien sea por una elevacion de temperatura poco considerable ó por un choque violento. Tales son los azoturos de los metales de las últimas secciones.

Estos compuestos se obtienen calentando los metales en el gas amoniaco, ó bien haciendo actuar este sobre un óxido metálico: en el primer caso se desprende hidrógeno, en el segundo se forma agua.

El primer método es aplicable á la preparacion de los azoturos de potasio y de sodio.

En el § 116 hemos visto que calentando á la lámpara estos metales en gas amoniaco no se desprendia mas que el tercio del hidrógeno dando orígen á compuestos que se designan con el nombre de *amiduros*, los cuales calentados mas fuertemente dejan desprender amoniaco y quedan por residuo los azoturos:

$$AzK^3 \text{ y } AzNa^3.$$

El segundo método permite obtener los azoturos de los metales de las últimas secciones: en efecto, hágase actuar gas amoniaco seco sobre óxido rojo de mercurio con el auxilio de un calor suave y tendremos

$$AzH^3+3HgO=3HO+AzHg^3.$$

Los azoturos metálicos corresponden, segun se vé, por su composicion al amoniaco. Todos pueden originarle obrando sobre el agua. Por el simple contacto con este líquido, los azoturos alcalinos operan la descomposicion produciendo á la vez amoniaco y un óxido, como los espresan las ecuaciones

$$AzK^3 + 3HO = 3KO + AzH_3.$$

$$AzNa_3 + 3HO = 3NAO + AzH^3.$$

Los azoturos de las últimas secciones no descomponen el agua pura en frio, pero si interviene un ácido, esta se descompone rápidamente y resulta

$$AzHg_3 + 4SO^3,\ HO = 3(SO^3,HgO) + SO^3,AzH^3,HO.$$

FOSFUROS METÁLICOS.

§ 456. El fósforo forma con los metales combinaciones que aun no son bien conocidas. Estos compuestos, que son sólidos, tienen lustre metálico cuando encierran un metal en esceso, y por lo general son mates cuando predomina el fósforo en esceso. Los fosfuros de las cinco últimas secciones son insolubles en agua: los de las dos primeras la descomponen desprendiendo hidrógeno fosforado inflamable espontáneamente.

El calor los descompone parcialmente.

El oxígeno los trasforma ya en fosfato, ya en una mezcla de ácido fosfórico y de metal.

El cloro obra sobre los dos elementos de la combinacion, produciendo á la vez un cloruro metálico y cloruro de fósforo.

El bromo y el yodo ejercen la misma accion.

El azufre debe obrar de un modo análogo uniéndose con los dos elementos del fosfuro.

La accion de los demás metaloides no es conocida. En cuanto á los metales deben tenerla análoga á la que ejercen sobre los sulfuros.

Podemos procurarnos los fosfuros por los procedimientos siguientes:

1.° Calentando el metal con el fósforo.

2.° Descomponiendo el hidrógeno fosforado por el metal.

3.° Haciendo pasar una corriente de hidrógeno fosforado por una disolucion salina del metal: este procedimiento solo puede emplearse para la preparacion de los fosfuros de las tres últimas secciones.

4.° Reduciendo los fosfatos por el hidrógeno ó por el carbon.

ARSENIUROS METÁLICOS.

§ 457. El arsénico forma con los metales, compuestos análogos á los fosfuros. Lo mismo que sucede entre estos, los arseniuros de las últimas secciones son insolubles en agua; los de la primera la descomponen con desprendimiento de hidrógeno arseniado.

El calor los descompone parcialmente.

El oxígeno los trasforma en ácido arsenioso y metal, ó en ácido arsenioso y arseniato.

El cloro obra sobre los elementos del arseniuro produciendo á la vez un cloruro metálico y cloruro de arsénico.

El azufre se conduce de un modo enteramente semejante uniéndose con los dos elementos del arseniuro.

Se pueden preparar estos cuerpos bien sea directamente calentando el metal con el arsénico, ó bien descomponiendo los arseniatos por el carbon á una temperatura elevada.

LECCION VIGÉSIMANONA.

SALES.

Definicion de la palabra sal.—Sales néutras, sales ácidas, sales básicas.—Neutralidad fundada en la accion de los reactivos de color. —Tintura de tornasol: valor de las indicaciones que dá.—Neutralidad fundada en la composicion de las sales. =Propiedades generales de las sales.—Color.—Sabor.—Accion del calor, de la luz, de la electricidad.—Accion del agua sobre las sales considerada bajo sus tres formas, líquida, sólida y gaseosa.—Determinacion de la solubilidad de una sal á diversas temperaturas.—Construccion de las curvas de solubilidad.—Mezclas frigoríficas.—Sales delicuescentes.—Sales eflorescentes.—Agua de interposicion de cristalizacion, de constitucion.—Determinacion de la cantidad de agua contenida en una sal.

SALES.

§ 458. Bajo el nombre de *sales* se designaban antiguamente todos los cuerpos solubles en agua, susceptibles de cristalizar por evaporacion ó enfriamiento, dotados de sabor y trasparencia, en una palabra, de propiedades harto insignificantes. Esta denominacion, muy vaga, adolecia además del vicio de que tendia á confundir cuerpos de muy diversa naturaleza.

Así es que entre las sales se habian clasificado las sustancias mas desemejantes como la potasa, los ácidos tártrico y benzóico, el azúcar, la sal marina y la sal admirable de Glaubero (sulfato de sosa) único entre estos compuestos que merezca tal nombre.

En la nomenclatura establecida á fines del siglo pasado por Guyton Morveau, de acuerdo con Lavoisier y Berthollet, se dió el nombre de *sales* á los compuestos formados por la union de un ácido y una base, sin considerar no obstante como tales los que contienen un óxido decididamente alcalino respecto de los reactivos de color.

Pero no estando establecido de un modo racional el límite entre los ácidos y los cuerpos que no enrojecen el tornasol y que sin embargo tienen afinidad con los álcalis, como ni tampoco el que separa las bases salificables de los cuerpos néutros; siempre reinará alguna incertidumbre cuando se trate de aplicar la definicion anterior á compuestos en que uno por lo menos de sus principios inmediatos no es decididamente ácido ni alcalino. Además, esta denominacion es demasiado restringida y se consideró mas conforme á las ideas generales de la ciencia dar el nombre de *sales* á compuestos producidos por la union de dos sustancias, de las que una obra como cuerpo electro-positivo ó base y la otra como electro-negativo ó ácido. Tales son las combinaciones resultantes de la union

de dos óxidos, de dos cloruros, de dos yoduros, de dos sulfuros, etc., á las que se dá el nombre de oxisales, clorosales, yodosales y sulfosales. Todo lo que diremos aquí no será aplicable sin embargo mas que á los oxisales, es decir, á los compuestos formados por la union de los ácidos oxigenados con las bases oxigenadas.

§ 459. Tratando de nomenclatura hemos sentado como principio, que todas las sales que tienen un ácido comun forman un género cuyo nombre sacado del ácido termina en *ato* ó *ito*; y que añadiendo al nombre genérico del ácido el de la base, tendremos el específico de la combinacion mas néutra que puede resultar de la union de esta con aquel. Determinada la proporcion de ácido y de base que constituye una sal néutra, será fácil aplicar la denominacion que distinga las sales con esceso del uno ó de la otra.

Cuando en la disolucion de una base poderosa se echa un ácido enérgico, v. g., cuando se añade ácido sulfúrico á la potasa cáustica, operando con las debidas precauciones, se llega siempre mediante los convenientes tanteos á poner estas sustancias en tales proporciones que la mezcla no tiene propiedades ácidas ni básicas. Si entonces se evapora la disolucion, se obtiene en efecto una sal cristalizada completamente neutra á los papeles reactivos. Si se añade un lijero esceso de ácido, por evaporacion se obtendrá como antes una sal neutra cristalizada, y las aguas madres retendrán el ácido escedente. Por el contrario, si añadimos un grande esceso de este, la evaporacion nos dará una sal enteramente distinta de la anterior en su aspecto, dotada de propiedades ácidas y que para igual cantidad de potasa contiene doble ácido sulfúrico que la anterior. Este resultado que nos presenta el ácido sulfúrico relativamente á la potasa, no es un hecho aislado; podríamos citar muchos ejémplos semejantes. Uno de los mas sorprendentes es el que nos ofrece el ácido oxálico, el cual forma con la potasa tres combinaciones definidas y cristalizables, en las que la análisis demuestra que para la misma cantidad de base existen proporciones de ácido que son entre sí como los números 1, 2, 4. Dedúcese de estos ejemplos que podríamos multiplicar al infinito, que siempre que un ácido se une con una base en varias proporciones, es muy corto el número de estas, las cuales son constantemente múltiplos representados por 1 1|2, 2, 3, 4 de la cantidad mas pequeña de ácido.

Lo que acabamos de decir respecto del ácido puede aplicarse exactamente del mismo modo á la base: é igualmente se llega á un resultado, á saber: que cuando un ácido se combina con muchas proporciones de una base, estas son siempre 1 1|2, 2, 3, 4 veces mayores que la mas pequeña cantidad de base.

§ 460. Ningun óxido, esceptuando los de los metales de la primera seccion y los óxidos de plomo y plata, pueden servir para preparar sales que no tengan accion sobre la tintura de tornasol. Por consiguiente, si por *sales néutras* se han de entender las que no alteren el color de este reactivo, su número será muy escaso. Vamos á ver cómo se puede dar otra definicion mas ámplia de las sales néutras.

El reactivo que emplean los químicos para reconocer los ácidos y las bases no es mas que una sal resultante de la combinacion de un ácido rojo de naturaleza orgánica con una base mineral, amoniaco ó cal. Cuando se trata esta materia por un ácido fuerte, este se apodera de la base mineral y deja en libertad el ácido, el cual se presenta con el color de cáscara de cebolla que le caracteriza. Si se reemplaza el ácido fuerte por un ácido débil como, por ejemplo, el bórico ó el carbónico, este solo quita parte de la base al color azul, y el líquido presenta color rojo algo violado, resultante de la mezcla de rojo y azul: añádase ahora á la tintura de tornasol enrojecida, es decir, al líquido en que el ácido rojo está libre, una base mineral soluble, y entonces se verá reproducida la sal azul.

Si pues hacemos actuar sobre la tintura de tornasol una sal cuyos elementos estén retenidos por una fuerte afinidad mútua como sucede en los sulfatos de potasa y de sosa, no pudiéndose combinar estos aisladamente ni con el ácido ni

con la base de la tintura de color, esta deberá conservar intacto su color primitivo. Si se reemplazan los sulfatos de potasa ó de sosa por los de cobre ó de cinc cuya base es insoluble, el ácido sulfúrico de la sal se dirijirá con preferencia sobre la base de la sal azul, aparecerá el color rojo, y por consiguiente el sulfato de cobre manifestará la reaccion de una sal ácida. Igualmente si se hace pasar una corriente de ácido sulfuroso ó carbónico en esceso por una disolucion concentrada de potasa, esta no será retenida con bastante fuerza por el ácido sulfuroso, de modo que respecto de la tintura roja de tornasol presentará la disolucion una reaccion básica.

La neutralidad, pues, referida á los reactivos de color, no es mas que una propiedad relativa y de ninguna manera absoluta.

§ 461. Tomemos una disolucion de sulfato de cobre, por ejemplo, y añadámosle en pequeñas porciones otra disolucion de potasa hasta precipitar todo el óxido de cobre: la potasa ocupará el lugar de este y se obtendrá una disolucion de sulfato de potasa que se diferenciará completamente de la de sulfato de cobre en que no tendrá accion sobre la tintura de tornasol. Si se analiza el sulfato néutro de potasa formado así se hallará que está formado de:

Acido sulfúrico. . .	40	Azufre.	16
		Oxígeno.	24
Potasa..	47	Oxígeno.	8
		Potasio	39

La análisis del sulfato de cobre nos demuestra que contiene:

Acido sulfúrico . . .	40	Azufre	16
		Oxígeno	24
Oxido de cobre. . .	40	Oxígeno.	8
		Cobre	32

La análisis de los sulfatos de zinc y de plata nos ofrece los siguientes resultados:

Acido sulfúrico. . .	40	Azufre.	16
		Oxígeno.	24
Oxido de zinc. . .	41	Oxígeno.	8
		Cinc.	33
Acido sulfúrico. . .	40	Azufre.	16
		Oxígeno.	24
Oxido de plata. . .	116	Oxígeno.	8
		Plata.	108

Basta una rápida ojeada sobre estos números para reconocer que en todos los sulfatos existe una relacion constante entre el oxígeno de la base y el del ácido, que es de 1 á 3.

Descomponiendo igualmente los azoatos de cobre y de cinc por la potasa hallaremos que el azoato de potasa contiene:

Acido azoótico. . .	54	Azoe.	14
		Oxígeno..	40
Potasa.	47	Oxígeno	8
		Potasio.	39

El de cobre:

Acido azoótico. . .	54	Azoe.	14
		Oxígeno.	40
Oxido de cobre. . .	40	Oxígeno.	8
		Cobre.	32

El de zinc:

Acido azoótico. . .	54	Azoe.	14
		Oxígeno.	40
Oxido de zinc. . .	41	Oxígeno.	8
		Zinc.	33

En esta segunda clase de sales la relacion del oxígeno de la base con el del ácido es constantemente en todas como 1 á 3.

Del exámen de estos cuadros se deduce que en las sales formadas de un oxácido y de una oxibase binarios, el oxígeno del ácido y de la base están siempre en proporcion sencilla.

§ 462. Si ahora buscamos esperimentalmente el peso de las diferentes bases necesario para neutralizar en lo posible 40 partes de ácido sulfúrico hallaremos que se necesitarán:

Cal.	28
Potasa.	47
Sosa..	31
Barita.	76
Estronciana.	52
Oxido de plomo.	112
Oxido de plata.	116

Si tratamos de averiguar las cantidades de diversos ácidos, considerados en estado anhidro, necesarias para neutralizar 28 partes de cal, veremos que se necesitan:

Acido sulfúrico.	40
Acido azoótico.	54
Acido sulfuroso.	32
Acido carbónico.	22
Acido clórico.	75,5

Encontraremos además que estas cantidades de ácidos son las que convienen para la neutralizacion de las cantidades ponderales de cualquiera de las bases del primer cuadro. De donde se deduce que: si p, p′, p″, p‴, p‴ etc. representan los pesos de una série de bases capaces de neutralizar un peso *p* de ácido dado; si p, p′, p″, p‴, p′v etc. representan el peso de una série de ácidos capaces de neutralizar p′, representarán igualmente los que son capaces de neutralizar p′, p″, p‴, p‴ etc.

De aquí se sigue naturalmente, que si se mezclan dos disoluciones salinas perfectamente neutras, capaces de descomponerse recíprocamente, el líquido estará completamente neutro despues de la descomposicion, tal es el resultado que se obtiene cuando se echa una disolucion de sulfato de sosa en otra de azoato de barita. Los líquidos neutros relativamente al papel de tornasol cada uno de por sí, dan por su mezcla un producto tambien neutro.

§ 463. *Propiedades físicas.* Todas las sales son sólidas; todas las solubles son susceptibles de cristalizar.

Las sales presentan diversidad de colores: son incoloras cuando el ácido y la base lo son tambien. Las bases incoloras forman con los ácidos de color, sales igualmente coloreadas: *Ejemplo*: cromatos, ferratos, manganatos.

Las bases de color forman tambien sales de color con los ácidos incoloros. Por punto general las sales producidas por una misma base de color con diversos ácidos incoloros presentan todas la misma coloracion.

Asi es que:

Las sales de protóxido de hierro son. . . .	verdoso-azuladas
——de sesquióxido de hierro.	amarillo-rojizas
——de sesquióxido de cromo. . . .	verde prado
——neutras de cobalto.	rosa violado
——básicas de cobalto.	azul violado
——neutras de cobre.	azules
——básicas de cobre.	azules ó verdes
——de niquel.	verdes ó blanco-verdosas
——de oro.	amarillo de oro hermoso

——de bióxido de platino. . . . . . . amarillo naranjado

§ 464. El sabor de las sales es mas ó menos marcado segun su grado de solubilidad. Las que son insolubles no tienen sabor. Por lo general las formadas por una misma base presentan siempre el mismo sabor.

El cuadro siguiente nos dá una idea del sabor de las diferentes sales:

Sales de itria.	azucaradas
—de glucina.	azucaradas
—de alúmina.	astringentes
—de magnesia.	amargas
—de cal.	picantes
—de estronciana.	picantes
—de barita.	picantes
—de sosa.	saladas
—de potasa.	sabor variable
—de litina.	sabor variable
—de plomo.	azucaradas y despues acres estípticas
—de niquel.	azucaradas y despues acres estípticas
—de cerio.	azucaradas y despues acres estípticas
Otras sales distintas de las anteriores. . .	Sabor muy desagradable designado con el nombre de *sabor metálico.*

Todas las sales, sin escepcion, son mas pesadas que el agua.

§ 465. *Accion del calor.* Son tan varios los efectos del calor sobre las sales que no es posible espresarlos de un modo general. Los fenómenos que se producen dependen de la naturaleza del ácido y de la base. Por punto general las sales constituidas por un óxido y un ácido formados directamente á una temperatura elevada resisten á una temperatura altísima. Asi sucede con los boratos, los fosfatos y los silicatos, formados por los protóxidos de los metales de las 5 primeras secciones.

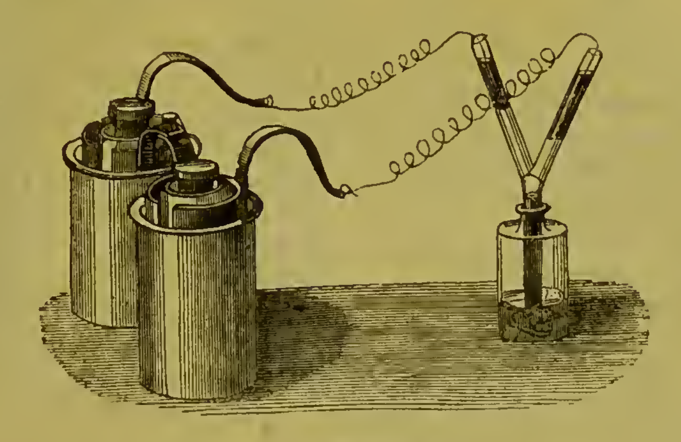
Deben, sin embargo, esceptuarse de esta conclusion las sales que contienen un ácido que aunque formado directamente á una temperatura elevada, sea muy volátil; porque en este caso la fuerza de espansion que acrece de contínuo á medida que el calor aumenta, acaba por determinar en cierto momento la desunion de los elementos de la sal. Tales son las combinaciones del ácido carbónico con las bases.

Cuando se somete á la accion del calor una sal que contenga agua de cristalizacion, se funde por lo comun á una temperatura poco elevada; fenómeno que es debido á la disolucion de la sal anhidra en el agua que la acompaña y que se designa con el nombre de *fusion acuosa.* Siguiendo calentando la sal, el agua se desprende gradualmente, y se obtiene por último un producto enteramente anhidro que en muchas circunstancias puede fundirse á su vez. A esta segunda fusion se le dá el nombre de *fusion ignea.*

§ 466. *Accion de la luz.* La luz no obra mas que sobre algunas sales formadas por los metales de las últimas secciones.

§ 467. *Accion de la electricidad.* La pila descompone fácilmente las sales, sobre todo cuando están disueltas en agua. Si la pila es débil verifica simplemente la separacion de los elementos de la sal, dirijiéndose el ácido al polo positivo mientras que la base vá al negativo. Esta esperiencia puede hacerse de un modo muy sencillo y concluyente, introduciendo en un tubo de vidrio de forma de U (fig. 52) una disolucion de una sal néutra, de sulfato de sosa, por ejemplo, teñida de antemano con la tintura de violetas. Si se hace pasar una corriente voltáica, aunque sea muy débil, por la disolucion, se la verá tomar color verde en el polo negativo y rojo en el positivo. Pero estas son precisamente las modificaciones

de color que las bases y los ácidos imprimen á la tintura azul de violetas. Si se suprime la corriente y se ajita el líquido contenido en el tubo, mezclando íntimamente todas sus partes, se ve al momento á la materia colorante recobrar su color primitivo.



(Figura 52.)

Si la pila empleada tiene suficiente energía, los elementos de la sal pueden descomponerse tambien: asi es como el azoato de plata produce en estas circunstancias oxígeno en el polo positivo, mientras que en el negativo se precipita la plata al mismo tiempo que se desprende azoe. Las sales de potasa y de sosa pueden tambien descomponerse bajo la influencia de una fuerte pila, quedando á descubierto el potasio y el sodio.

Algunas veces puede suceder, que el radical del ácido y de la base se unan al momento de encontrarse en el polo negativo, que es lo que se observa con el sulfato de plata: el oxígeno se desprende en el polo positivo, mientras que el azufre y la plata se reunen en el negativo, formando sulfuro de plata.

§ 468. *Accion del agua sobre las sales.* Vamos á examinar sucesiva y detalladamente el agua en sus relaciones con las sales bajo sus tres formas, líquida, sólida, y en estado de fluido aeriforme ó de vapor.

§ 469. *Sales y agua líquida.* La solubilidad de las sales en el agua es muy variable: unas son casi absolutamente insolubles, otras exijen algunos centenares de veces de su peso de agua para disolverse, otras se disuelven en un peso igual al suyo.

Dos causas pueden influir en la solubilidad de las sales:

1.° Su afinidad para con el agua..

2.° Su mayor ó menor cohesion.

Está en razon directa de la 1.ª é inversa de la segunda.

Una sal, aunque tenga menor afinidad para con el agua que otra, podrá disolverse en ella, aun en mayor proporcion que esta última: basta para ello que su cohesion sea mucho menor que la de la otra sal.

Pero la sal que se disuelve en razon de su débil cohesion no produce ninguna combinacion con el agua, por lo tanto no debe modificar sensiblemente las propiedades de este líquido y especialmente una de ellas que es mas fácil demostrar por la esperiencia, hablo de su punto de ebulicion: mientras que la que se disuelve en virtud de su afinidad para con el agua, produciendo con ella una verdadera combinacion, debe por el contrario elevar su punto de ebulicion tanto mas cuanto mayor sea la afinidad.

El cuadro siguiente dá á conocer la relacion que existe entre la proporcion de una sal disuelta y la temperatura de ebulicion de la disolucion saturada.

Nombre de las sales.	Proporciones de la sal para 100 partes de agua.	Temperatura de ebulicion.
Clorato de potasa..	61,5	104,2
Cloruro de bario..	60,1	104,4
Carbonato de sosa..	48,5	104,6
Cloruro de potasio..	49,4	108,3
Cloruro de sodio..	41,2	108,4
Cloridrato de amoniaco.. . .	88,9	114,2
Azoato de potasa	335,1	115,9
Cloruro de estroncio.. . . .	117,5	117,8
Azoato de sosa..	224,8	121,0
Carbonato de potasa.. . . .	205,0	135,0
Azoato de cal..	362,0	151,0
Cloruro de calcio..	325,0	179,5

§ 470 El estudio de la solubilidad de las sales en los líquidos y particularmente en el agua ofrece en gran interés.

Seria de desear, bajo el punto de vista de aplicacion, que se conociese la solubilidad de las sales mas comunes en los diferentes grados de la escala termométrica, porque en efecto, aquella varía de un modo muy notable entre límites de temperatura muy estrechos. La solubilidad de las sales aumenta en general con la temperatura. Esta regla tiene empero algunas escepciones, asi es que una disolucion de butirato de cal saturada á 16° se cuaja en una masa cuando se hace ascender la temperatura á 100°.

La determinacion de la solubilidad de una sal á diversas temperaturas puede obtenerse por dos métodos muy sencillos que sucesivamente vamos á describir.

El primero consiste en hacer actuar agua sobre un esceso de la sal que se disuelve á la temperatura en que quiere hacerse la determinacion, prolongando bastante la esperiencia para que la mezcla adquiera la del medio en que se sumerje la vasija que la contiene. El líquido decantado encierra entonces toda la cantidad de la sal que puede tomar á esta temperatura, es decir, que está saturado.

El segundo método, consiste en saturar el agua de la materia salina á una temperatura superior, á la en que se quiere determinar la solubilidad y dejar despues enfriar el líquido hasta que desaparezca esta temperatura, teniendo cuidado de mantenerla constante lo menos por un cuarto de hora y de agitarlo de cuando en cuando. El esceso de la sal se deposita entonces por enfriamiento y la disolucion no contiene mas que la proporcion que puede contener á esta temperatura. Si la operacion se conduce con cuidado, se obtienen por este último método resultados idénticos á los que dá el precedente. Sin embargo, puede presentar inconvenientes que no ofrece el primero y que importa indicar. En efecto, cuando estando saturado un líquido de una sal á una temperatura superior á la del medio circundante, se abandona la disolucion á un enfriamiento graduado, sucede en un gran número de casos, que no se depositan cristales aunque la solubilidad de la sal sea mucho menor que la de la temperatura de este medio, pero agitando el líquido, en la mayor parte de los casos se depositará el esceso de sal, no reteniendo aquel mas que la proporcion que sirva para saturarle á esta temperatura. Puede sin embargo suceder en ciertos casos que la agitacion sea insuficiente, pero entonces basta tocar la superficie del líquido con una punta ó echar algunos fragmentos de un cristal idéntico á la sal disuelta para verificar inmediatamente la separacion del esceso de este último.

El sulfato de sosa nos ofrece un ejemplo notable de este curioso fenómeno.

Si se hace una disolucion saturada de esta sal á 33°, temperatura á que presenta el máximum de solubilidad, despues se cubre el líquido con una capa delgada de un aceite fijo ó esencial y se deja la vasija que contiene la disolucion en reposo: no se separará nada á la temperatura ordinaria, aunque en estas condiciones una misma cantidad de agua no pueda retener mas que cierta fraccion de la sal disuelta: pero sumerjiendo una varilla de vidrio ó de metal en contacto de la disolucion salina se verá empezar al momento la cristalizacion.

Se puede tambien operar del modo siguiente: Se introduce una disolucion de sulfato de sosa saturado á 33° en un tubo de vidrio angostado en un punto, despues se hierve el líquido á fin de desalojar el aire contenido en el tubo y se cierra al soplete la parte adelgazada manteniendo en ebulicion el líquido. Hecho el vacío en este aparatito no se separa el menor vestigio de cristales á la temperatura ordinaria aunque se agite fuertemente el tubo; pero rompiendo la punta se ven formarse cristales en la superficie del líquido que bien pronto se cuajan en masa.

M. Lœwel ha demostrado en una série de Memorias muy interesantes, que el fenómeno de la sobresaturacion podia producirse perfectamente en contacto del aire, con tal que la disolucion saturada en caliente se enfrie en presencia de un volúmen de aire poco considerable.

Si se aparta del fuego, como dice en una de sus Memorias, una redoma que contenga una disolucion de sulfato de sosa saturado á la ebulicion y se tapa poniendo en el cuello una capsulita de vidrio ó de porcelana boca abajo, la disolucion puede mantenerse por espacio de mucho tiempo sin cristalizar cuando desciende á la temperatura ordinaria; pero quitando la cápsula aun con suavidad y sin producir la menor agitacion, se ve cuajarse el líquido formando una masa en muy poco tiempo.

§ 471. De cualquier modo, y sea cual fuere el método empleado, siempre que se lleven en la operacion las precauciones indicadas se determinará la solubilidad de una sal á una temperatura dada, introduciendo un peso dado de la disolucion saturada en un pequeño balon de vidrio que se calienta con algunas ascuas y teniendo cuidado de inclinar el cuello bajo un ángulo de cerca de 45°. á fin de evitar las pérdidas de sal que podrian resultar de una proyeccion si el cuello estuviese derecho. Se evapora así hasta sequedad y para quitar los últimos vestigios de vapor acuoso se echa al fin de la operacion aire seco en el balon por medio de un tubo de vidrio adaptado al cañon de un fuelle con un tubo de goma elástica.

Representando por P el peso de la disolucion empleada y por Q el de la sal anhidra obtenida como resíduo, P—Q será el peso del agua necesario para producir esta disolucion. Un peso P—Q de agua será pues capaz de disolver un peso Q de la sal anhidra. Se hallará por consiguiente la cantidad de sal anhidra disuelta por un peso 1 de agua por medio de la proporcion:

$$P-Q : Q :: 1 : x; \quad x = \frac{Q}{P-Q}$$

Por consiguiente 100 partes de agua disolverán:

$$100 + \frac{Q}{P-Q} \text{ de sal anhidra.}$$

Supongamos, lo cual es el caso mas comun, que la sal sobre que se opera contenga agua de cristalizacion, se determinará su solubilidad á la temperatura precedente razonando así: Sea p la cantidad de agua que toma un peso Q de sal anhidra para trasformarse en sal hidratada, $Q+p$ será pues el peso de la sal hidratada contenido en el peso P de la disolucion empleada.

La cantidad de agua capaz de disolver el peso $Q+p$ de sal hidratada, será pues $P-(Q+p)$. Por consiguiente á la temperatura indicada 100 partes de agua disolverán para saturarse

$$100 + \frac{Q+p}{P-(Q+p)}$$

Operando como acabamos de indicar se pueden construir tablas que contengan los números que representen la solubilidad de las diversas sales usuales á temperaturas de 5 en 5 grados hasta la de ebulicion de la disolucion saturada bajo la presion de la atmósfera. Por medio de las fórmulas de interpolacion se podrá fácilmente conocer la solubilidad de la sal á temperaturas intermedias. Estas solubilidades pueden espresarse cómodamente por medio de curbas (fig. 53 v. las láminas) que se construyen contando las temperaturas sobre el eje de las abscisas y llevando sobre las ordenadas correspondientes longitud se proporcionales á las cantidades de sal disueltas por el mismo peso de agua.

§ 472. En vez de emplear la evaporacion para determinar la cantidad de sal anhidra ó hidratada disuelta en un peso dado de agua se puede en muchas circunstancias recurrir á la intervencion de los reactivos haciendo que resulte una combinacion insoluble. Así se podrá valuar rigorosamente la proporcion de sulfato de sosa que contiene un líquido echando en él un esceso de una disolucion de cloruro de bario ó de azoato de barita. Lavado y despues seco, el sulfato de barita hace que pueda apreciarse por su peso el del sulfato de sosa. Todo sulfato soluble puede dosificarse del mismo modo. Si se quiere reconocer la proporcion de un cloruro disuelto en un peso dado de agua, la insolubilidad del cloruro de plata permitirá hacer esta valuacion con la mayor exactitud.

Este método de determinacion, á consecuencia de formarse una combinacion insoluble, puede tambien emplearse cuando la sustancia disuelta se descompone en presencia del agua bajo la influencia del calor. Tal es el caso de los cloruros de magnesio, de aluminio y de hierro.

§ 473. Si ahora sometemos á la evaporacion un líquido que contenga una mezcla de dos ó de muchas sales, podremos examinando las curvas determinar las condiciones en que nos debemos colocar para verificar la separacion sucesiva ó para dar por doble descomposicion orígen á nuevos productos. Algunos ejemplos que citaremos, nos lo harán comprender mejor.

Evaporando un líquido que contenga partes iguales poco mas ó menos de cloruro de sodio y de sulfato de magnesia á una temperatura superior á 20° y siendo menor la solubilidad de la primera de estas sales que la de la segunda á partir de esta temperatura, se sigue que aquella deberá depositarse al momento y que la otra no se separará del líquido sino cuando haya adquirido cierto grado de concentracion. Si la evaporacion se hace por el contrario á una temperatura mas baja, se presentará el fenómeno inverso. Pero hay mas; si se enfria hasta 0 grados ó mas se verá producirse una doble descomposicion bajo la influencia de esta baja temperatura, siendo el sulfato de sosa que puede nacer del cambio de los ácidos y las bases puestas en presencia, el compuesto mas insoluble que se puede formar en estas circunstancias.

§ 474. Cuando se disuelve una sal en agua y lo mismo cualquier otro cuerpo sólido, se observa ya un descenso, ya una elevacion de temperatura. Nada mas fácil que esplicar este fenómeno. Si la sal es anhidra y tiene cierta afinidad para con el agua, presentando una tendencia mayor ó menor á unirse con este líquido, habrá por el mero hecho de la combinacion química un desprendimiento de calor. Si la sal en presencia del agua contiene toda la cantidad que de esta puede tomar al cristalizar en las circunstancias en que se verifica la esperiencia, el cambio de estado del cuerpo y la desagregacion de sus partículas producirá necesariamente un descenso de temperatura. Lo mismo sucederá con cualquiera sal anhidra que se separe del disolvente sin fijar agua de cristalizacion. Así la combinacion de la sal con el agua desarrolla calor y la disolucion de la sal pura y simple hace bajar la temperatura, por lo que fácil es comprender desde luego, que si se disuelve una sal anhidra capaz de fijar el agua de cristali-

zacion se podrá demostrar ya una elevacion, ya un descenso de temperatura, segun que la accion química predomine sobre el fenómeno físico ó segun que se verifique á la inversa.

Frecuentemente se utiliza esta absorcion del calor producida por la disolucion de ciertas sales para obtener lo que se llaman *mezclas frigoríficas*.

La tabla siguiente, dá á conocer los descensos de temperatura producidos por la disolucion de una ó muchas sales en un peso determinado de agua.

Cloruro de sodio.	1 parte.	de 0 á — 10°,9
Agua.	4 partes.	
Cloruro de potasio.	1 parte.	de 0 á — 11°,4
Agua.	4 partes.	
Sal amoniaco.	5 partes.	de + 10 á — 12°,22
Azoato de potasa.	5 partes.	
Agua.	16 partes.	
Azoato de amoniaco.	1 parte.	de + 10 á — 15°,88
Carbonato de sosa hidratado. .	1 parte.	
Agua.	1 parte.	

Haciéndose mas rápida la disolucion añadiendo al agua ciertas sustancias que tiendan á facilitarla, se determina un descenso de temperatura mucho mas considerable. Así es que disolviendo cristales de sulfato de sosa hidratado en agua cargada de ácido clorídrico en vez de emplear agua pura, se puede obtener un descenso de temperatura de 25 á 30 grados menor que la del ambiente.

§ 475. *Sales y agua sólida.* Si se reemplaza el agua líquida por la sólida es decir hielo, ó mejor nieve que se presenta en mayor estado de division, el frio producido es mucho mas intenso y tanto mas considerable cuanto mas pronta sea la disolucion y mayor la cantidad de materia disuelta. Además, se debe cuando quiere obtenerse el descenso de temperatura máximo para una sal dada, emplear relativamente el agua sólida en p oporciones tales que las materias se fundan enteramente.

La tabla siguiente dá á conocer el descenso de temperatura producido por algunas de estas mezclas.

Nieve.	1 parte.	de 0.° á — 17,7
Sal marina.	1 parte.	
Nieve..	2 partes.	de — 17°,7 á — 20,6
Sal marina.	1 parte.	
Nieve..	2 partes.	de 0° á — 45
Cloruro de calcio cristalizado. .	3 partes.	

Con el hielo y una disolucion concentrada de cloruro de calcio á 0° se puede hacer descender el termómetro á—30 grados.

§ 476. *Sales y agua en estado de vapor.* Cuando se abandona una sal en contacto de la atmósfera, se reconoce que mas veces absorve el vapor de agua que contiene disolviéndose gradualmente en la que ha condensado, y otras por el contrario, pierde su trasparencia y acaba por cubrirse de una materia blanca de aspecto farináceo.

Las primeras se designan con el nombre de sales *delicuescentes* y á las segundas se dá el de *eflorescentes*.

Si se pesa una sal de la primera categoría en el momento en que vá á hacerse la esperiencia y se vuelve á pesar al cabo de cierto tiempo, descubre la balanza un aumento de peso muy notable. En las de la segunda categoría por el contrario, se nota una pérdida de peso muy apreciable cuando han estado espuestas por algun tiempo al contacto del aire.

El carbonato neutro de potasa y el sulfato de sosa permitirán poner en evidencia ambas propiedades del modo mas claro.

Las sales delicuescentes son, pues, compuestos dotados de una afinidad sufi-

cientemente grande respecto del agua, para que puedan tomar la que existe en la atmósfera y formar en último resultado disoluciones saturadas. Los químicos aprovechan esta propiedad de las sales delicuescentes, para desecar los gases, y debemos recordar que muchas veces se hace pasar á estos cuerpos, segun se van produciendo, por entre fragmentos de cloruro de calcio para privarles de la humedad.

Por el contrario, las sales eflorescentes son cuerpos que tienen tan poca afinidad para con el agua, que colocados en una atmósfera indefinida abandonan ya en todo, ya en parte el agua que han tomado al cristalizar. De aquí la desagregacion de la materia salina, y por consiguiente, el depósito de esta saturacion farinácea en la superficie de los cristales.

Fácil es comprender, que la delicuescencia y la eflorescencia no son mas que propiedades relativas y que no hay sustancia que pueda ser delicuescente en una atmósfera perfectamente seca, como tampoco ninguna que sea eflorescente en un aire completamente saturado de vapor de agua.

§ 477. El agua se encuentra en las sales bajo tres formas perfectamente distintas.

1.° En estado de agua de interposicion.
2.° En estado de agua de cristalizaoion.
3.° En estado de agua de constitucion.

En el primer caso el agua se halla interpuesta simplemente entre las láminas que se sobreponen en el acto de la cristalizacion, esta agua no presenta entonces ninguna relacion constante de composicion con la sal, en la que solo se encuentra en estado de simple mezcla.

En el segundo caso, el agua forma con la sal verdaderas combinaciones definidas cuya composicion puede variar en límites muy estensos segun la temperatura á que se separe la sal de su disolucion. Asi es que el sulfato de magnesia que cristaliza á la temperatura ordinaria, presenta la composicion:

$$SO^3, MgO+7HO$$

mientras que el que se separa de una disolucion enfriada á menos de 0 tiene por fórmula

$$SO^3, MgO+12HO.$$

Empero, aunque siguiendo la ley de las combinaciones en proporciones definidas, este agua no parece que juega ningun papel importante en la constitucion de la sal: y la prueba es, que si se elimina completamente, sea por la accion del vacío ó por la del calor, la sal puesta en presencia del agua toma la cantidad del líquido con que es susceptible de combinarse á una temperatura determinada constituyendo un producto perfectamente idéntico al que habia primitivamente antes que se verificase la deshidratacion.

Por el contrario en el tercer caso, el agua desempeña un papel esencial en la constitucion del cuerpo. Si se quita, se modifica completamente su naturaleza, resultado que se puede poner en evidencia del modo mas terminante, sometiendo á la acion del calor el fosfato de sosa comun; en efecto, la composicion de esta sal se halla representada por la fórmula:

$$PhO^5,(2Nao+HO)+24HO.$$

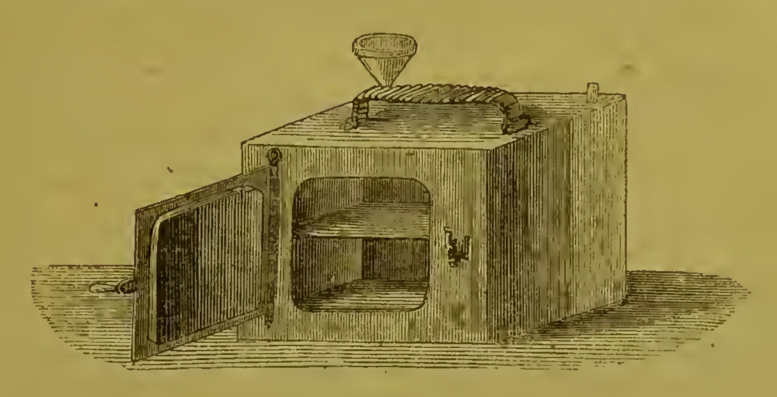
Si se le priva de 24 equivalentes de agua no se altera en nada su constitucion, pues que estando la sal anhidra en presencia del agua, se disuelve de nuevo para reproducir la sustancia precedente dotada de todas las propiedades que tenia antes de la calcinacion.

Por el contrario, si se eleva la temperatura, lo bastante para determinar la separacion de 25° equivalentes de agua, la sal esperimenta una descomposicion profunda, y redisuelta en el agua dá por la evaporacion un producto enteramente diverso, como lo hemos demostrado § 154, y al que la análisis asigna la fórmula:

$$PHO^5+2NaO+10HO.$$

Así, si el agua se encuentra en una sal en estado de agua de cristalizacion se la puede espulsar sin modificar su naturaleza: pero si entra en estado de constitucion, su falta causa en la sal una modificacion profunda y durable.

§ 478. Frecuentemente es muy interesante determinar la cantidad de agua que puede perder una sal á diversas temperaturas. Se llega fácilmente á este resultado empleando un aparatito conocido con el nombre de *estufa de d'Arcet*, (fig. 54) que se compone de una caja de cobre de doble cavidad con una puer-



(Figura 54.)

tecilla lateral. Se introduce en la cavidad esterior un aceite fijo cuya temperatura puede elevarse hasta 300°. Esta temperatura se aprecia fácilmente por medio de un termómetro que se ajusta en la abertura situada en la parte superior, cuidando de que la bola esté sumerjida en el aceite fijo La estufa descansa en un hornillito en el que se ponen algunas áscuas.

Se empieza por tarar una cápsula en la que se introduce un peso rigorosamente determinado de materia y se coloca dentro de la estufa cuya puertecilla se tiene cuidado de que esté exactamente cerrada. Cuando se ha llegado á la temperatura á que se quiere hacer la esperiencia se quitan las áscuas que despues se vuelven á añadir poco á poco de modo que se mantenga sensiblemente la temperatura constante mientras dura la esperiencia. De hora en hora se pesa la cápsula y se repite la operacion hasta que dos pesos sucesivos dén exactamente el mismo resultado. Asi llega á determinarse la pérdida de peso que puede esperimentar una sal á una temperatura dada. Pero este método de esperimentacion no es muy exacto porque la temperatura del aire de la estufa no es evidentemente la misma que la del baño.

Podria llegarse á determinaciones mas precisas introduciendo la materia salina en un tubo en forma de U sumerjido en un baño de aceite y por el que se hace pasar una corriente de aire seco.

LECCION TRIGÉSIMA.

SALES (continuacion.)

Leyes de Berthollet.—Accion de los ácidos sobre las sales.—Accion de las bases sobre las sales.—Accion recíproca de las sales unas sobre otras por la via seca y húmeda.—Accion de las sales solubles sobre las insolubles.—Caractéres por medio de los cuales se puede reconocer el radical contenido en un compuesto binario y el ácido contenido en los diferentes géneros de sales.=Cloruros.—Bromuros.—Yoduros.—Fluoruros.—Cianuros.—Sulfuros.—Fosfuros.—Azoatos.—Azoitos.—Fosfatos.—Fosfitos.—Hipofosfitos.—Arseniatos.—Arsenitos.—Sulfatos.—Sulfitos.—Hiposulfatos.—Cloratos.—Percloratos.—Hipocloritos.—Boratos.—Silicatos.—Carbonatos.

LEYES DE BERTHOLLET.

§ 479. Se dá el nombre de leyes de Berthollet al conjunto de reacciones que se producen, sea por el contacto de los ácidos y de as bases con las sales, sea por la accion recíproca de las sales entre sí. Vamos á analizar con el mayor cuidado estos fenómenos observados y descritos con tanta habilidad por el ilustre autor de la *Estática química*, porque puede decirse que toda la química se funda en su perfecto conocimiento.

ACCION DE LOS ÁCIDOS SOBRE LAS SALES.

§ 480. Aquí pueden presentarse dos casos: ó el ácido es idéntico al que contiene la sal ó bien es de naturaleza diferente. En el primer caso podrá suceder que:

1.° No se produzca ninguna accion: v. g., en la union del sulfato de barita con el ácido sulfúrico diluido.

2.° Que se facilite la disolucion de la sal: como sucede con el azoato de potasa que se disuelve mas fácilmente en el agua cargada de ácido azoótico que en el agua pura.

3.° Que el ácido se agregue formando una combinacion definida. *Ejemplos*: Acido sulfúrico y sulfato neutro de potasa, ácido carbónico y carbonato neutro de potasa. En el primer caso se produce un bisulfato, en el segundo un bicarbonato de potasa.

§ 481. Si el ácido que reacciona sobre la sal es diferente del que entra en su constitucion, habrá descomposicion en las diversas circunstancias que vamos á examinar sucesivamente.

1.° *Habrá descomposicion cuando el ácido echado en la disolucion de la sal pueda formar con la base de esta una combinacion insoluble.*

Tal es el resultado que se obtiene cuando se echa ácido sulfúrico en una disolucion de azoato de barita; se precipita inmediatamente un polvo blanco que no es mas que sulfato de barita y el ácido azoótico queda enteramente libre en el líquido. Si se añade el ácido sulfúrico con precaucion, se podrá precipitar la totalidad de la barita y la disolucion no contendrá mas que ácido azoótico puro.

Lo mismo sucede si se echa ácido sulfúrico en la disolucion de azoato de plomo, ácido oxálico en una de azoato de cal y ácido clorídrico en otra de azoato de plata.

Si el ácido añadido forma con la base de la sal, una combinacion que pueda quedar totalmente disuelta en el agua en que lo está la sal, parece imposible decir *á priori* si se produce una descomposicion.

En opinion de Berthollet, sepárese ó no una sustancia insoluble, siempre habrá descomposicion entrando el ácido añadido á la parte con el de la combinacion, en la accion que ejercia sobre la base á que estaba unido para producir la saturacion en razon de las masas empleadas.

En todo caso, si la sal que puede originarse es menos soluble que la primera, bastará evaporar el líquido para que se separe cuando haya llegado á cierto grado de concentracion. Tal es el resultado que produce el ácido sulfúrico con el azoato de potasa. Si los líquidos están suficientemente diluidos nada se separa; pero concentrando la disolucion por medio del calor, se verá depositarse muy pronto el sulfato de potasa bajo la forma de cristales, mientras que todo el ácido azoótico quedará disuelto.

Los hidrácidos producen reacciones en un todo análogas. En efecto, si se echa ácido clorídrico en una disolucion de azoato de plata, se forma inmediatamente un precipitado blanco muy voluminoso, de aspecto de coágulos lácteos y que es cloruro de plata, mientras que el ácido azoótico queda libre.

Echando ácido clorídrico en una disolucion diluida de azoato de potasa no se separa nada; pero si se evapora el líquido calentándole, no siendo el cloruro de potasio mucho mas soluble en caliente que en frio se separa cuando llega á cierto punto la concentracion: por el contrario, si se baja la temperatura, el azoato de potasa muy poco soluble á una muy próxima á 0° se volverá á formar enteramente.

2.° *Habrá descomposicion siempre que el ácido existente en la sal sea insoluble.*

Tal es el fenómeno que se observa cuando se echan los ácidos sulfúrico, azoótico, clorídrico, etc., en una disolucion de silicato de potasa ó sosa ó en otra muy concentrada de borax. Asi siempre que el ácido contenido en la sal no puede quedar disuelto en el agua que contiene la disolucion, hay descomposicion manifiesta é inmediata. ¿Sucederia lo mismo si el ácido de la sal pudiese quedar disuelto? Esto es lo que no es posible decir en la mayor parte de los casos; sin embargo, hay circunstancias particulares en que la esperiencia autoriza á decirlo del modo mas terminante.

Si se echa, por ejemplo, en una disolucion diluida de borax una cantidad de ácido sulfúrico insuficiente para saturar la sosa que contiene la sal, no sucede ningun fenómeno aparente; porque la proporcion de agua que contiene el líquido es muy superior á la necesaria para mantener en disolucion el ácido bórico que podria separarse. Parece, pues, á primera vista, que nada puede deducirse de esta esperiencia; pero añadiendo al líquido tintura de tornasol, el color que tomará este reactivo nos facilitará la esplicacion exacta de las reacciones que se han producido. En efecto, supongamos que el ácido sulfúrico no haya obrado, que el borax quede perfectamente intacto; esta tintura deberá to-

mar el color característico rojo de cáscara de cebolla: por el contrario, si la descomposicion se ha producido, si se ha separado una cantidad de ácido bórico equivalente á la proporcion de ácido sulfúrico empleado, el color del tornasol deberá pasar al rojo vinoso: tal es precisamente el resultado que nos dá la esperiencia.

El resultado que acabamos de citar no es un hecho aislado: siempre que se pone en presencia de una sal un ácido mas enérjico que el que forma parte de la misma sal, se produce una descomposicion parcial aun cuando el líquido en cuyo seno se verifica la reaccion contenga mas agua que la necesaria para mantener en disolucion el ácido que se separa.

3.° *Habrá descomposicion siempre que el ácido que se haga intervenir sea mas fijo que el de la sal.*

Si se echa un ácido cualquiera, sulfúrico, azótico, clorídrico, etc., sobre un carbonato, apenas se verifica el contacto se manifiesta una viva efervescencia debida al desprendimiento de ácido carbónico. Fundándonos precisamente en esta esperiencia, § 311, nos hemos procurado este gas fácilmente.

El ácido clorídrico, cuerpo gaseoso á la temperatura ordinaria, pero susceptible de formar con el agua una combinacion definida que hierve á la temperatura de 110°, descompone con la mayor facilidad los carbonatos en razon de que el ácido carbónico es incapaz de producir una combinacion semejante.

Si se hace ahora reaccionar el ácido azótico del comercio, el hidratado de 4 equivalentes de agua $AzO_5 4HO$ que hierve á 123°, por igual razon descompondrá los cloruros dejando el ácido clorídrico en libertad.

Como el ácido sulfúrico hierve á los 325 grados, se comprende que á su vez descompondrá los azoatos con la mayor facilidad desalojando el ácido azoótico para ocupar su lugar: aprovechando esta reaccion hemos obtenido, § 103, el ácido azoótico.

No reduciéndose el ácido fosfórico á vapor mas que á la temperatura del rojo vivo, fácilmente se concibe que deberá descomponer á su vez los sulfatos, y esto es precisamente lo que la esperiencia confirma.

El ácido bórico y sobre todo el ácido silícico no son capaces de volatilizarse mas que á temperaturas muy elevadas; de aquí resulta que pueden efectuar la descomposicion de los sulfatos y aun de los fosfatos bajo la influencia de un calor muy intenso.

Se vé por estos diversos ejemplos que basta variar las circunstancias para obtener resultados completamente inversos, asi, mientras que el ácido sulfúrico opera en frio la descomposicion del silicato de potasa en razon de la insolubilidad del ácido silícico, este á su vez produce la descomposicion del sulfato de esta base bajo la influencia de una temperatura elevada, en razon de la volatilidad del ácido sulfúrico. Dependen, pues, las reacciones químicas especialmente de las circunstancias, siendo imposible decir de un modo absoluto que tal sustancia debe reaccionar sobre otra si no se tienen presentes las circunstancias en que se verifica el contacto.

El medio líquido en que se efectúan estas reacciones ejerce tambien sobre ellas una considerable influencia; y frecuentemente sucede que cambiando en naturaleza se producen descomposiciones inversas. Un ejemplo bien sencillo nos lo hará comprender de un modo muy claro. Si se echa ácido acético en una disolucion concentrada de carbonato de potasa se manifiesta al momento una viva efervescencia, y si se emplea el ácido en cantidad conveniente espulsa totalmente al carbónico. Evaporando hasta sequedad el acetato de potasa formado, disolviéndole en alcool absoluto y haciendo pasar por esta solucion el ácido carbónico de la esperiencia precedente, veremos aparecer un depósito cuya proporcion aumentará gradualmente y acabaremos por reproducir el carbonato de potasa y el ácido acético puestos en presencia uno de otro primitivamente.

4.º *Cuando se pone en presencia de una sal un ácido cuyo punto de ebulicion difiere poco del del de la sal, si ambos son igualmente solubles ó insolubles y además sus afinidades respectivas para con la base de la sal tambien difieren poco; no tendrá lugar la descomposicion sino cuando se emplee este ácido en gran esceso respecto del otro.*

Haciendo atravesar una corriente de ácido sulfídrico por la disolucion de un carbonato alcalino, se producirá una descomposicion parcial si se continúa por mucho tiempo el desprendimiento gaseoso; pero si la cantidad de gas sulfídrico fuese mucho mayor de la necesaria para la saturacion de la base de la sal, la descomposicion será completa y todo el ácido carbónico quedará desalojado. Operemos ahora de un modo inverso: hagamos pasar un gran esceso de ácido carbónico por una disolucion de un sulfuro alcalino de potasio ó de sodio por ejemplo; el ácido sulfídrico se desprenderá gradualmente y acabaremos por convertir la totalidad del sulfuro en carbonato. Del mismo modo, cuando se hace pasar una corriente de ácido carbónico por una disolucion de hidrato de potasa, se cambia la base alcalina en carbonato, mientras que haciendo atravesar una corriente de vapor de agua por carbonato de potasa fuertemente calentado, convierte esta sal en hidrato de potasa.

Podríamos citar numerosos ejemplos análogos á los precedentes, que demostrarian del modo mas terminante la considerable influencia que ejerce la masa en las reacciones químicas.

ACCION DE LAS BASES SOBRE LAS SALES.

§ 482. La accion de las bases sobre las sales, es enteramente análoga á la de los ácidos, y en cierto modo no tenemos mas que repetir lo que hemos dicho precedentemente.

Aquí, como con los ácidos, se presentan dos casos: ó la base es de la misma naturaleza que la que entra en la constitucion de la sal, ó de naturaleza diferente.

En el primer caso, ó la accion es nula, como sucede cuando se añade potasa ó sosa á los carbonatos néutros, á los sulfatos y á los azoatos formados por estas bases, ó bien hay combinacion y formacion de nuevos productos; tal es el resultado que se observa, cuando se pone la potasa en presencia del bicarbonato, ó del bisulfato de esta base. Si la base es de naturaleza diferente de la que existe en la sal, habrá descomposicion en los casos siguientes:

1.º *Cuando la base añadida sea susceptible de formar con el ácido de la sal una combinacion insoluble.*

Si se echa barita en una disolucion de sulfato de potasa ó sosa, se produce inmediatamente un precipitado de sulfato de barita, mientras que el agua en que la sal primitiva estaba disuelta retiene ahora en disolucion potasa ó sosa cáustica. Un fenómeno análogo se produce si se echa agua de cal en una disolucion de carbonato de potasa; el carbonato de cal se depositará mientras que el agua se cargará de hidrato de potasa. El estado de concentracion del líquido y la temperatura, ejercen una gran influencia sobre este fenómeno; en efecto, si se hace hervir una disolucion concentrada de potasa cáustica concreta reducida á polvo, se manifiesta una descomposicion inversa y se obtiene cal cáustica, y carbonato de potasa. Tendremos ocasion de volver á hablar de esta última reaccion cuando nos ocupemos en la leccion próxima de la preparacion de la potasa cáustica.

Si la base añadida no forma combinacion insoluble con el ácido de la sal, no por eso dejará de haber descomposicion y se podrá demostrar, como en el caso (§ 481 2.º) en que se echa en una disolucion salina un ácido que no forma precipitado, que se establece una participacion entre las dos bases y el ácido de la sal.

Si se echa en una disolucion de sulfato de potasa un peso poco mas ó menos igual de sosa cáustica, no se produce fenómeno alguno aparente; si esta mezcla se deseca evaporándola, ya en el vacío, ya por medio del calor, y se separa el esceso de álcali por el alcool, el resíduo se halla compuesto de sulfatos de potasa y de sosa, mientras que el alcool retiene potasa y la sosa cáustica en disolucion.

Como el alcool disuelve igualmente la sosa y la potasa, no puede admitirse que su accion pueda cambiar sensiblemente el resultado de la que ejercen recíprocamente el ácido y los dos álcalis. Esta esperiencia demuestra, pues, del modo mas terminante, la participacion de la accion de un ácido sobre dos álcalis, independientemente de la fuerza de cohesion de las dos combinaciones.

2.° *Cuando siendo soluble la base que se añade, la que entra en la sal es insoluble.*

Si se añade potasa cáustica en esceso á una disolucion de sulfato de cobre, se determinará la precipitacion de copos azules que no son mas que óxido de cobre hidratado, y la disolucion evaporada convenientemente dejará cristalizar sulfato de potasa. Lo mismo sucederia si se echase una disolucion de potasa cáustica en otra concentrada de azoato de cal; esta base se separaria en virtud de su débil solubilidad, mientras que el líquido retendria en disolucion azoato de potasa.

3.° *Cuando la base añadida es mas fija que la que forma parte de la combinacion salina, la espulsa.*

Tal es el resultado que nos presentan la mayor parte de las bases con las sales amoniacales. En efecto, calentando sulfato ó cloridrato de amoniaco con potasa, sosa, barita ó cal, se producen sulfatos ó cloruros y se desprende enteramente el amoniaco en forma de gas si se han añadido las bases precedentes en suficiente cantidad. Así es como haciendo obrar la cal sobre el cloridrato de amoniaco (§ 111) nos hemos procurado esta base.

§ 483. 4.° *Por último, puede suceder que una base insoluble espulse de su combinacion otra base igualmente insoluble.*

Tal es el resultado que se observa cuando se hace hervir óxido de plata con una disolucion de azoato de cobre; hay sustitucion completa de uno á otro y formacion de azoato de plata.

ACCION RECÍPROCA DE LAS SALES UNAS SOBRE OTRAS.

§ 484. Cuando se ponen dos sales en presencia una de otra, ó bien no se produce ningun fenómeno, porque ambas forman por su contacto una simple mezcla, ó bien se unen para dar compuestos mas complejos que se denominan *sales dobles*.

Tal es el resultado que se observa mezclando una disolucion de sulfato de alúmina con otra de sulfato de potasa ó de amoniaco, con lo que se originan sulfatos dobles, conocidos en las artes con el nombre de *alumbres*, cuyas propiedades y composicion daremos despues á conocer.

En un gran número de casos, resulta del contacto de las sales que se ponen en presencia, una descomposicion que se produce bajo influencias que trataremos de analizar con el mayor cuidado.

Y aquí es preciso considerar dos circunstancias perfectamente distintas: ó bien las sales reaccionan una sobre otra en estado seco y bajo la influencia de una temperatura mas ó menos elevada, ó esta reaccion se verifica en un medio líquido; el agua, por ejemplo.

ACCION MÚTUA DE LAS SALES POR LA VIA SECA.

§ 485. Sometiendo á la accion de una temperatura mas ó menos considerable una mezcla de dos sales perfectamente desecadas, sucede en ciertas circuns-

tancias que estas sales se combinan. Tal es el caso que por lo comun se presenta cuando las dos sales pertenecen al mismo género, es decir, que tienen un ácido comun: así se originan las sales dobles. Si se emplean estas sales en proporciones atómicas, se obtienen compuestos perfectamente definidos: en caso contrario, una de las dos sales que se halle en esceso queda mezclada con la combinacion que se forma. Este método se ha aprovechado para obtener sales dobles que no podriamos procurarnos por ningun otro medio. Si la combinacion formada en esta reaccion es insoluble en agua, el contacto del líquido no le hace esperimentar ninguna alteracion; en el caso contrario el agua destruye con mas frecuencia la combinacion y reproduce una simple mezcla de la que pueden separarse las sales primitivas por evaporacion.

§ 486. Hay descomposicion recíproca de dos sales por la via seca, siempre que por el cambio de los ácidos y las bases pueda haber formacion de una sal mas volátil que las dos primeras.

Calentando sulfato de amoniaco con sal marina comun, habrá descomposicion porque se forma cloridrato de amoniaco, sal mucho mas volátil que el sulfato de amoniaco y el cloruro de sodio puestos en presencia. Del mismo modo calentando cloridrato de amoniaco con carbonato de cal, habrá descomposicion y formacion de carbonato de amoniaco en razon de la gran volatilidad de este último. Dentro de poco veremos que operando en medio del agua daríamos orígen en el último caso á una reaccion precisamente inversa.

ACCION MÚTUA DE LAS SALES POR INTERMEDIO DEL AGUA.

§ 487. *Siempre que se mezclan dos disoluciones salinas y que por el cambio de los ácidos y las bases que entran en la constitucion de estas sales puede formarse una combinacion insoluble, hay descomposicion.*

Una descomposicion semejante se observa tambien, cuando puede formarse una combinacion incapaz de disolverse en la cantidad de agua que contiene la disolucion.

Mézclense disoluciones diluidas de sulfato de potasa y azoato de barita; y se verá que apenas se tocan cuando se separa un polvo blanco, pesado, que no es mas que sulfato de barita. La reaccion se espresa por medio de la ecuacion

$$SO^3,KO+AzO^5,BAO=SO^3,BaO+AzO^5KO$$

Un resultado semejante se observa si se reemplaza el sulfato de potasa por el cromato correspondiente. En efecto, se tiene:

$$CrO^3,KO+AzO^5,BaO=CrO^3,BaO+AzO^5KO.$$

Echando una disolucion de carbonato de potasa en otra de azoato de barita ó de azoato de cal, se dará origen á la formacion de carbonatos de barita ó de cal, que se precipitan ambos en razon de su insolubilidad mientras que el líquido retendrá el azoato de potasa. Una disolucion muy diluida de cloruro de sodio dá orígen á un precipitado blanco en la disolucion de una sal de plata ó de sub-óxido mercurial. Así lo indican las ecuaciones:

$$NaCl+AzO^5,AgO=AgCl+AzO^5,NaO.$$
$$NaCl+AzO^5,Hg^2O=Hg^2Cl+AzO^5,NaO.$$

Mezclando disoluciones concentradas de sulfato de sosa y de azoato de cal, se forma inmediatamente un precipitado muy abundante de sulfato de cal; aun en el caso en que las disoluciones estén saturadas, el líquido misto puede cuajarse en masa porque el sulfato de cal solidifica cierta cantidad de agua; pero si se emplean disoluciones muy diluidas nada se producirá, porque el sulfato de cal solo exije cuando mas 400 á 500 veces su peso de agua para disolverse. Lo mismo sucederá en el caso de una mezcla de cloruro de sodio y de azoato de plomo: se obtiene un precipitado blanco, voluminoso si los líquidos están concentrados: la mezcla, por el contrario, queda perfectamente clara si las disoluciones están muy diluidas.

§ 488. Pero ¿qué se producirá mezclando dos disoluciones concentradas, una de cloruro de potasio y otra de azoato de sosa? En la apariencia absolutamente nada; la mezcla quedará perfectamente clara, no se separará ninguna sustancia sólida. Pero si se evapora el líquido bajo el recipiente de la máquina neumática; el cloruro de potasio, menos soluble que el azoato de sosa, se separará el primero mientras que el azoato quedará en las aguas madres y podrá obtenerse á su vez en estado sólido si se lleva mas adelante la evaporacion. Si se concentra el líquido mediante el calor aparecen nuevos fenómenos; á cierta época de la concentracion el líquido hirviendo abandona cloruro de sodio en forma de cristales, mientras que decantado el líquido claro deja depositar al enfriarse azoato de potasa. ¿Podremos deducir de esta esperiencia que por la mezcla del cloruro de potasio y del azoato de sosa se ha producido una descomposicion, y que la evaporacion al fuego no ha hecho mas que separar los productos formados? Seguramente que no: se ha separado el cloruro de sodio porque de todos los productos que pueden resultar del contacto de las sales primitivas es el menos soluble, y su solubilidad no aumenta sensiblemente con la elevacion de temperatura: sucede pues necesariamente que la fuerza de cristalizacion interviene para determinar la separacion de este producto, porque aumentando la solubilidad del azoato de potasa considerablemente á medida que se eleva la temperatura, y por otra parte, siendo muy débil á la temperatura ordinaria, esta misma fuerza determina la separacion del azoato de potasa á medida que se enfria el líquido.

Segun esto se comprende, que los líquidos que nada producen cuando se mezclan á la temperatura ordinaria, pueden reaccionar uno sobre otro y descomponerse mútuamente haciendo actuar sobre ellos el calor ó enfriándolos.

Concentrando la disolucion por medio del calor acabamos de ver que el cloruro de potasio y el azoato de sosa obran recíprocamente uno sobre otro para dar un producto mas importante que tiene un precio mas considerable: el azoato de potasa.

Vamos á ver que por un descenso de temperatura pueden obtenerse descomposiciones análogas: y por consiguiente todo el partido que puede sacarse del conocimiento de las curvas de solubilidad para poder obtener económicamente ciertos productos útiles por medio de sustancias de menos valor.

Por mucho tiempo se ha preparado, y aun en el dia se prepara tambien, el sulfato de sosa en las artes haciendo reaccionar en caliente el ácido sulfúrico sobre el cloruro de sodio (sal de cocina comun), lo cual necesita á la vez la intervencion del ácido sulfúrico y de un combustible. Pues bien: resulta de las investigaciones de M. Balard que el sulfato de sosa puede obtenerse sin hacer obrar el ácido sulfúrico y sin ningun gasto de combustible. Basta para resolver este problema someter á la accion de una temperatura inferior á 0 grados las aguas madres de los lagos salados, es decir, la parte líquida de la que se ha separado la mayor parte del cloruro de sodio por la evaporacion espontánea; aguas que contienen á la vez cloruro de sodio y sulfato de magnesia. En efecto, mezclando disoluciones concentradas de cloruro de sodio y de sulfato de magnesia, nada se manifiesta; pero enfriando fuertemente la mezcla, se ve bien pronto separarse cristales de sulfato de sosa que se depositan sobre las paredes de la cápsula que la contienen. Poniendo las aguas madres precedentes en estanques engredados y poco hondos podrán aprovecharse los frios de invierno para aislar grandes cantidades de sulfato de sosa.

Por estos ejemplos puede verse que conociendo las solubilidades respectivas de las diferentes sales, seria fácil determinar *á priori* las condiciones en que deben colocarse las disoluciones salinas para dar orígen á tal compuesto cuya produccion ofrezca ventajosos resultados.

§ 489. Cuando se hace intervenir, sea una elevacion, sea un descenso de temperatura, se ve como pueden producirse cambios capaces de engendrar nue-

vos productos: pero ¿qué sucede en definitiva cuando se mezclan dos disoluciones salinas y ninguna sustancia sólida se separa? ¿Se forman nuevos productos? ¿Las materias primitivas quedan en estado de simple mezcla? Esto es lo que á primera vista parece bastante difícil de decidir. Supongamos, por ejemplo, que se mezclen sulfato de magnesia y cloruro de sodio: la análisis descubre en el líquido la presencia del sodio y del magnesio, del ácido sulfúrico y del cloro; pero solo por medio de un exámen profundo podria decirse la manera con que estos cuerpos están agrupados.

De que por la evaporacion ó el enfriamiento se produzca tal descomposicion no puede deducirse razonablemente que se habia producido cuando se verificó la mezcla, pues que por el hecho de una elevacion ó descenso de temperatura se coloca en nuevas condiciones.

§ 490. Empero hay casos en que aun cuando no se separe ningun compuesto por la mezcla de las disoluciones, puede deducirse con exactitud que las sales han ejercido accion mútua una sobre otra; tal es el que se presenta, por ejemplo, cuando resultan del contacto fenómenos de coloracion que pueden apreciarse fácilmente á la simple vista. Así, mezclando una disolucion de acetato de potasa perfectamente incoloro con otra tambien diluida de protóxido de hierro que no presenta mas que un color azul verdoso, apenas sensible, se vé aparecer un color pardo oscuro que pertenece propiamente al acetato de hierro: además, el ácido sulfídrico hace nacer inmediatamente en este líquido un precipitado negro de sulfuro de hierro, resultado á que dá orígen haciéndole obrar sobre acetato de hierro, mientras que nada semejante se produce poniéndole en presencia del sulfato de esta base. Asi en esta circunstancia no podria haber la menor duda; resulta del contacto de los cuerpos puestos en presencia una descomposicion mútua, aunque no haya podido nacer de este contacto ninguna sustancia insoluble. Lo mismo sucede cuando se mezclan disoluciones de cloruro de sódio y de sulfato de cobre: la primera es incolora, la segunda es de un hermoso color azul, y apenas se ha efectuado la mezcla cuando el licor toma un color verde que indica la formacion del cloruro de cobre cuya existencia en la disolucion es fácil demostrar por otra parte con los reactivos.

De los dos hechos que acabamos de referir ¿no podremos deducir que deba suceder necesariamente una cosa análoga cuando se mezclan disoluciones que no pueden producir ningun compuesto de color aunque, como antes, no se separe ningun producto sólido? La respuesta es fácil darla en el dia, gracias á las recientes investigaciones de M. Malaguti.

§ 491. Berthollet en su *Estática química* (cap. II, pág. 75), dice que cuando se añade un ácido á la disolucion de una sal néutra, este ácido entra en concurrencia con el que contiene la combinacion, obrando cada uno sobre la base en razon de su masa y como si la combinacion no existiese.

De aquí resulta necesariamente que la cantidad de un ácido necesaria para verificarse esta concurrencia será tanto mayor cuanto más débil sea este, y que si ambos tienen una energía sensiblemente igual se repartirán la base proporcionalmente al número de sus equivalentes. De donde se deduce que la descomposicion que tendrá lugar entre dos sales disueltas, de las que nada se separa, deberá ser mayor cuando el ácido y la base mas fuertes estén separados desde el principio: y si todo debe suceder como si las combinaciones no existiesen, sucederá que dos esperiencias inversas darán el mismo resultado; lo que equivale á decir, que si se representa por un coeficiente las cantidades de sal descompuestas en dos cópulas salinas que contengan los mismos elementos, pero inversamente distribuidos, los dos coeficientes serán complementarios uno de otro. Por medio de un ejemplo se comprenderá mejor, y para evitar toda dificultad diremos que por *coeficiente de descomposicion* entiende M. Malaguti la cantidad atómica de las dos sales que se descomponen.

Supongamos que las sales puestas en presencia sean en el primer caso:

Acetato de potasa . } primera cópula salina.
Azoato de plomo . }

En el segundo:

Acetato de plomo . } segunda cópula salina.
Azoato de potasa . }

Pues bien; en el primer caso se halla que el coeficiente de descomposicion está espresado por el número 92; mientras que en el segundo lo está por el número 9. Luego, refiriendo á 100 estos dos números se vé en efecto que son sensiblemente complementarios uno de otro.

Esta esperiencia quiere decir evidentemente que en la primera cópula hay formacion de $\frac{92}{100}$ de azoato de potasa, mientras que en la segunda no hay mas que $\frac{9}{100}$ de azoato de potasa, que se descompone; lo cual comprueba claramente lo que dijimos antes, á saber: que los mayores coeficientes de descomposicion se refieren en general á cópulas salinas, en que el ácido y la base que se consideran como dotados de la mayor energía química están separados desde el principio en las dos sales que constituyen la cópula: y que por consiguiente y como consecuencia natural, lo contrario se observa en las cópulas en que una de las sales contiene el ácido y la base dotados de la mayor energía química.

El cuadro siguiente hace resaltar claramente lo que acabamos de anunciar:

Cópulas salinas, cuyo coeficiente de descomposicion es superior á 50 grados.			Cópulas salinas, cuyo coeficiente de descomposicion es inferior á 50 grados.		
NOMBRES DE LAS SALES.	SÍMBOLO.	COEFICIENTE	NOMBRES DE LAS SALES.	SÍMBOLO.	COEFICIENTE
Acetato de potasa .	$KO,C^4H^3O^3$	=92,00	Acetato de plomo .	$PbO,C^4H^3O^3$	= 9,0
Azoato de plomo . .	PbO,AzO^5		Azoato de potasa. .	KO,AzO_5	
Cloruro de potasio .	KCl	=84,00	Cloruro de zinc . .	$ZnCl$	=17,6
Sulfato de zinc. . .	ZnO,SO^3		Sulfato de potasa. .	KO,SO^3	
Acetato de barita. .	$BaO,C^4H^3O^3$	=77,00	Acetato de plomo .	$PbO,C^4H^3O^3$	=22,0
Azoato de plomo. .	PbO,AzO^5		Azoato de barita . .	BaO,AzO^5	
Cloruro de sodio. .	$NaCl$	=72,00	Cloruro de zinc . .	$ZnCl$	=29,0
Sulfato de zinc. . .	ZnO,SO^3		Sulfato de sosa. . .	$NaOSO^3$	
Acetato de potasa. .	$KO,C^4H^3O^3$	=67,00	Acetato de estronc.	$SrO,C^4H^3O^3$	=36,0
Azoato de estronc.	SrO,AzO^5		Azoato de potasa. .	KO,AzO^5	
Acetato de estronc.	$SrO,C^4H^3O^3$	=65,5	Acetato de plomo. .	$PbO,C^4H^3O^3$	=33,0
Azoato de plomo. .	PbO,AzO^5		Azoato de estronc.	SrO,AzO^5	
Acetato de potasa .	$KO,C^4H^3O^3$	=62,00	Acetato de sosa . .	$NaO,C^4H^3O^3$	=36,5
Sulfato de sosa. . .	NaO,SO^3		Sulfato de potasa. .	KO,SO^3	
Cloruro de potasio.	KCl	=58,00	Cloruro de mangan.	$MnCl$	=42,5
Sulfato de mangan.	MnO,SO^3		Sulfato de potasa. .	KO,SO^3	
Cloruro de potasio.	KCl	=56,00	Cloruro de magnesio	$MgCl$	=43,0
Sulfato de magnesia	MgO,SO^3		Sulfato de potasa. .	KO,SO^3	
Cloruro de sodio. .	$NaCl$	=54,50	Cloruro de magnesio	$MgCl$	=45,8
Sulfato de magnesia	MgO,SO^3		Sulfato de sosa. . .	NaO,SO^3	

§ 492. Se deben igualmente á Dulong observaciones interesantes sobre la accion recíproca de las sales insolubles y de las solubles. Resulta de las investigaciones de este sábio, que siempre que la base de la sal insoluble puede formar con el ácido de la sal soluble una combinacion insoluble dotada de una fuerte cohesion, hay descomposicion. Tales son los resultados que producen los sulfatos de barita, de estronciana y de plomo, los sulfatos y arseniatos de barita, de estronciana y de cal, etc., cuando se hacen hervir con una disolucion de carbonato de potasa ó sosa. La análisis, en efecto, descubre en el depósito al cabo de cierto tiempo de ebulicion, la existencia de carbonatos de barita, de estronciana ó de cal, mientras que el líquido contiene sulfatos, fosfatos ó arseniatos de potasa ó de sosa. Pero para que la descomposicion sea completa es preciso emplear con las sales precedentes un gran esceso de carbonato alcalino. El fenómeno inverso se produce cuando se hierven carbonatos de barita, de estronciana ó de cal con sulfatos de potasa ó sosa.

En efecto, si se calienta carbonato de barita con una disolucion de sulfato de potasa, se desprende un poco de ácido carbónico, una parte del carbonato pasa al estado de sulfato y el líquido contiene carbonato de potasa. Si el carbonato de barita está en esceso, la reaccion cesa á cierta época, aunque haya un esceso de sulfato de potasa en disolucion. Establecido el equilibrio, puede descomponerse una nueva dósis de carbonato de barita añadiendo cierta cantidad de sulfato de potasa; pero la descomposicion siempre es incompleta. Reemplazando en la esperiencia precedente el carbonato de barita por los de estronciana ó de cal, es fácil reconocer que la descomposicion no se detiene en el mismo punto.

§ 493. Así, ya se haga obrar un carbonato soluble sobre una sal insoluble, ya una sal de base alcalina sobre un carbonato insoluble, se establece siempre un estado de equilibrio variable segun las proporciones relativas de las materias empleadas, y bien pronto se detiene la descomposicion.

Puede hallarse una esplicacion satisfactoria de estos hechos en la diferencia que presenta la saturacion del líquido en las diversas épocas de la esperiencia.

En efecto, cuando un carbonato soluble obra sobre una sal insoluble, el ácido carbónico que se dirije á la base de la sal insoluble es reemplazado gradualmente en el líquido por otro ácido susceptible de neutralizar la base alcalina mas exactamente que el ácido carbónico. Asi mientras dura la descomposicion, la sal alcalina primitiva se halla reemplazada por cantidades proporcionales de una sal perfectamente néutra: de tal modo, que á medida que vá progresando, el líquido se vá acercando cada vez mas á la neutralidad. En la accion recíproca de los sulfatos alcalinos solubles sobre los carbonatos insolubles, cuanto mas vá adelantando la descomposicion, mas, por el contrario, se vá apartando el líquido de la neutralidad.

Habiendo demostrado Berthollet que todas las sales insolubles, aun las de mayor cohesion, ceden á la potasa ó á la sosa cáustica una porcion mas ó menos grande de su ácido, segun las circunstancias en que se encuentran, resulta esplicada naturalmente la accion de los carbonatos alcalinos, pues que estas sales pueden considerarse como álcalis débiles. Esta accion del carbonato puede continuar por cierto tiempo, pero debe detenerse necesariamente cuando el grado de saturacion del líquido se halle en equilibrio con la cohesion de la sal insoluble que se descompone: de donde se deduce que cuanto menor sea esta resistencia, tanto mas progresará la descomposicion.

La esperiencia inversa se esplica del mismo módo. En efecto, cuando un carbonato insoluble se halla en presencia de una sal soluble, la base del carbonato tiende á fraccionar el ácido de la sal néutra, y si por consiguiente puede nacer de esta accion una sal insoluble, la fuerza de cohesion peculiar á esta

determina su formacion. Se forman, pues, carbonatos de potasa ó de sosa que ocupan el lugar de la sal néutra descompuesta. Este cambio continúa hasta que la resistencia que opone á la precipitacion del ácido el esceso de álcali que se ha desarrollado, equilibra la fuerza con que esta tiende á efectuarse. ¡Desde entonces cesa toda accion, de modo que cuanta mayor cohesion tenga la sal insoluble, tanto mas considerable será la proporcion de ácido quitada á la sal soluble.

§ 494. Terminaremos estas generalidades dando á conocer en resúmen los caractéres para reconocer la naturaleza de los ácidos contenidos en una sal, ó de los radicales simples de un compuesto binario.

CLORUROS.

§ 495. Estos compuestos presentan propiedades características que permiten reconocerlos con la mayor facilidad. Asi, bajo la forma sólida, dejan desprender cuando se tratan por ácido sulfúrico en su máximum de concentracion un gas incoloro que esparce al aire humos espesos y dotado de un olor característico.

Añadiendo á esta mezcla un poco de peróxido de manganeso, se obtiene un gas amarillento verdoso de olor enteramente particular, que destruye rápidamente las sustancias colorantes de orígen orgánico, y cuya naturaleza es imposible desconocer.

Si están disueltos en agua, añadiendo algunas gotas de nitrato de plata se formará un precipitado blanco requesonado, completamente insoluble en los ácidos, que toma color rápidamente á la luz, primero violado claro y despues violado pardusco; este precipitado completamente insoluble en los ácidos, se disuelve con la mayor facilidad en el amoniaco.

BROMUROS.

§ 496. Tratados por el ácido sulfúrico concentrado, estos compuestos cuando están sólidos, dejan desprender un gas dotado de un fuerte olor ácido que esparce al aire humos blancos y espesos como el precedente; pero lejos de ser incoloro, presenta siempre un color rojo pardusco debido á los vapores de bromo. La proporcion de estos vapores aumenta añadiendo á la mezcla de las materias un poco de peróxido de manganeso.

Si están disueltos, añadiendo algunas gotas de nitrato de plata, se formará un precipitado blanco amarillento, que espuesto á la luz inmediatamente adquirirá un tinte pardo, insoluble como el precedente en los ácidos, pero que se disuelve fácilmente en el amoniaco.

YODUROS.

§ 497. Cuando se echa ácido sulfúrico concentrado sobre un yoduro cristalizado se desprende un gas ácido mezclado con vapores violados, resultado que proviene de la fácil descomposicion del ácido yodídrico por el sulfúrico concentrado.

Si el yoduro está disuelto, añadiendo algunas gotas de azoato de plata al líquido, se produce un precipitado de color amarillo claro inalterable á la luz, insoluble en los ácidos, insoluble tambien en el amoniaco, que solo le hace perder su color amarillo y pasar al blanco. Si se hace llegar cloro burbuja á burbuja sobre un yoduro, determina su descomposicion precipitando un polvo pardo dotado de propiedades que no pueden desconocerse. Si el yoduro está en solucion muy diluida, basta echar una disolucion de almidon, é intro-

ducir algunos vestigios de cloro para que el líquido tome inmediatamente un color azul característico.

FLUORUROS.

§ 498. Estos compuestos se reconocen fácilmente en que tratados por el ácido sulfúrico al máximum de concentracion, dejan desprender un gas ácido que ataca inmediatamente al vidrio. Además, si se añade á la materia cierta cantidad de una sustancia silícea, se desprende un gas que se reconoce fácilmente en que se descompone en contacto del agua dando un depósito de sílice gelatinoso.

CIANUROS.

§ 499. Tratados por el ácido sulfúrico ó el clorídrico estos compuestos dejan desprender ácido cianídrico que se reconoce por su olor. Cuando se echa en sus disoluciones una sal de protóxido de hierro, dan un precipitado blanco amarillento que tratado por la potasa y las sales de peróxido de hierro, se transforma por la adicion del ácido clorídrico en un polvo azul muy intenso que no es mas que azul de Prusía.

SULFUROS.

§ 500. El azufre forma con los metales muchísimas combinaciones. Con los de las cinco últimas secciones produce monosulfuros y polisulfuros: con los de la primera constituye además sulfidratos de sulfuros. En el § 453 hemos indicado cómo pueden distinguirse unos de otros estos diferentes compuestos.

FOSFUROS.

§ 501. Los fosfuros de los metales de la primera seccion desprenden en contacto del agua hidrógeno fosforado espontáneamente inflamable. Los fosfuros de los metales de las cinco últimas secciones calentados con potasio, abandonan el fósforo á este metal, y tratado por el agua el fosfuro alcalino que resulta, deja desprender como precedentemente hidrógeno fosforado espontáneamente inflamable.

AZOATOS.

§ 502. Todos los azoatos néutros son solubles. Todos se reducen por el calor, pero su descomposicion no es siempre igual, sino que depende de la naturaleza de la base.

Los azoatos de base alcalina dejan desprender el tercio del oxígeno total que contienen y dan por resíduo azoitos.

$$AzO^5,KO=2O+AzO^3,KO.$$

Calentados más fuertemente dan una mezcla de oxígeno y de azoe, dejando por resíduo óxido alcalino. Fundándose en esta reaccion, se prepara como despues veremos la barita cáustica.

Los azoatos de las demás secciones se descomponen á una temperatura mucho menos elevada, dando un óxido por resíduo:

$$AzO^5,PbO=AzO^4+O+PbO.$$

Los de las últimas secciones dejan por resíduo metal puro cuando se calientan convenientemente.

En razon de esta fácil descomposicion, se comprende que estas sales se fundan echándolas sobre las áscuas y que deflagren calentándolas con carbon. Los azoatos calentados con ácido sulfúrico concentrado, se descomponen dejando desprender vapores blancos muy picantes. Añadiendo á la mezcla una pequeña

cantidad de torneaduras de cobre, se desprende bióxido de azoe que el oxígeno atmosférico trasforma en vapores rutilantes.

Cuando el azoato existe en muy pequeña cantidad en una disolucion, se puede reconocer fácilmente sumerjiendo en el líquido una varilla de vidrio y echándole con ella gota á gota en una copa que contenga una disolucion de sulfato de protóxido de hierro en ácido sulfúrico puro y concentrado: se produce bien pronto un color de rosa si el azoato está en débil proporcion, y pardo si se halla en cantidad mas considerable. Esta reaccion es fácil de comprender: el ácido azoótico abandona los 35 de su oxigeno á una porcion de protóxido de hierro del sulfato, y reducido á bióxido de azoe, es absorvido por el otro produciendo la combinacion dicha.

AZOITOS.

§ 503. Los azoitos se descomponen como los azoatos, bajo la influencia del calor: como ellos se funden sobre las áscuas y deflagran calentándolos con cisco ó polvo de carbon. Empero se distinguen fácilmente en que tratándolos, sea en forma sólida, sea en disolucion, por el ácido sulfúrico, desprenden inmediatamente vapores rutilantes.

FOSFATOS, PIROFOSFATOS Y METAFOSFATOS.

§ 504. Los fosfatos, pirofosfatos y metafosfatos de potasa, de sosa y amoniaco son los únicos solubles en agua: los demás son insolubles, pero se disuelven fácilmente en agua cargada de ácido clorídrico ó de ácido azoótico. Tratándolos por ácido sulfúrico no se manifiesta ninguna reaccion aparente. Calentados al calor de un fuego de forja, se descomponen mezclándolos íntimamente con ácido bórico y carbon, dejando desprender vapores de fósforo. La reaccion que permite reconocerlos con mas facilidad, consiste en calentarlos en estado seco con un fragmento de potasio: se forma un fosfuro alcalino, cuya existencia se manifiesta tratándole por el agua, á consecuencia del desprendimiento de hidrógeno fosforado espontáneamente inflamable.

En cuanto á los fosfatos, pirofosfatos y metafosfatos se distinguen uno de otro aislando el ácido y poniendo en juego las reacciones que hemos indicado § 132.

FOSFITOS.

§ 505. Los fosfitos sometidos á la accion del calor se trasforman en fosfatos al rojo oscuro, dejando desprender hidrógeno mezclado con hidrógeno fosforado. La reaccion se esp'ica fácilmente por la descomposicion del agua de constitucion que contienen estas sales.

Los fosfitos reducen además cierto número de óxidos metálicos y especialmente los de mercurio y de plata. La reaccion se verifica mejor cuando el líquido está ácido.

HIPOFOSFITOS.

§ 506. Los hipofosfitos se transforman en fosfatos como las sales precedentes, bajo la influencia del calor, desprendiendo como ellas una mezcla de hidrógeno puro é hidrógeno fosforado. Se distinguen de estas sales en que sus disoluciones, aunque estén néutras, no precipitan las sales de barita, mientras que los fosfitos néutros producen inmediatamente un precipitado en sus disoluciones.

ARSENIATOS.

§ 507. El ácido arsénico tiene la mas evidente analogía con el ácido fos-

fórico en sus propiedades químicas. Los arseniatos y los fosfatos son semejantes no solo en sus reacciones sino tambien en la forma, siendo tan completo el isomorfismo entre las dos sales de potasa, que solo se pueden distinguir sus cristales mediante pequeñas diferencias en el valor de sus ángulos.

El calor no tiene accion sobre un arseniato néutro de base muy enérgica: pero si la sal contiene un esceso de ácido ó la base es débil, se reduce á sal básica mediante la calcinacion, dejando desprender al mismo tiempo una mezcla de oxígeno y de ácido arsenioso procedente de la destruccion de una porcion del ácido arsénico.

Calentados fuertemente con ácido bórico, dejan tambien desprender una mezcla de ácido arsenioso y de oxígeno: pero si se añade polvo de carbon se desprende ácido carbónico, depositándose sobre las paredes frias del tubo un sublimado de arsénico en forma de anillos especulares, en los que por el procedimiento de Marsh se puede reconocer el arsénico.

Los arseniatos disueltos dan con el azoato de plata un precipitado rojo de ladrillo, cuya intensidad varía segun el estado de division de la materia, y que se disuelve fácilmente en un esceso de ácido: por cuya razon debe neutralizarse el líquido antes de añadir el azoato de plata.

ARSENITOS.

§ 508. Los arsenitos dan como los arseniatos un sublimado especular de arsénico cuando se calientan con ácido bórido y carbon. Tambien producen manchas arsenicales con el aparato de Marsh.

Se distinguen fácilmente de los arseniatos por medio del ácido sulfídrico, el cual forma al punto con ellos un precipitado amarillo de oropimente, mientras que con los arseniatos no precipita sino despues de mucho tiempo.

Además los arsenitos néutros dan precipitado amarillo con las sales de plata, y verde (verde de Scheele) con las de cobre.

Por último, el ácido azoótico ataca los arsenitos con desprendimiento de vapores rutilantes, lo cual no sucede con los arseniatos.

SULFATOS.

§ 509. Los sulfatos son sumamente estables cuando la base es enérgica. La fijeza del ácido sulfúrico distingue sus sales de otros muchos compuestos como los cloruros, bromuros, yoduros, azoatos, azoitos, etc., que tratados con el ácido sulfúrico dejan desprender vapores ácidos, fenómeno que no presentan los sulfatos.

Los ácidos fosfórico, bórico y silícico descomponen los sulfatos al calor rojo, desprendiendo ácido sulfúrico, ó si la temperatura es muy elevada, los elementos de este, ácido sulfuroso y oxígeno.

Todos los sulfatos se descomponen calentándolos con carbon: los de la primera seccion dejan por resíduo un sulfuro:

$$RO,SO^3+4C=4CO+RS;$$

los demás producen un sulfuro, un óxido ó un metal, si la temparatura es bastante elevada para ello. Puede hacerse la esperiencia colocando la mezcla en una concavidad que se hace en un carbon y dirijiendo sobre ella la llama del soplete. Cualquiera que sea la naturaleza del sulfato se le puede reducir á sulfuro alcalino añadiendo á la mezcla carbonato de potasa. El resíduo tratado por un ácido desprende el olor característico del ácido sulfídrico.

Por último, si el sulfato es soluble, echando en su disolucion cloruro de bario ó azoato de barita se forma inmediatamente un precipitado blanco: los fosfatos, los arsenitos y los arseniatos, dan tambien en iguales circunstancias un

precipitado semejante, pero desaparece en un esceso de ácido clorídrico diluido, lo que no sucede con el que dan los sulfatos. Además este precipitado calcinado con carbon se trasforma en sulfuro de bario.

SULFITOS.

§ 510. Los sulfitos formados por los metales de la 1.ª seccion se descomponen calentándolos resguardados del aire en sulfato y en sulfuro.

$$4(RO,SO^2)=3(RO,SO^3)+RS.$$

Cuando el sulfato correspondiente se descompone por el calor, la reduccion es mas completa, todo el ácido es desalojado y la base queda aislada.

Tratando un sulfito por un ácido fuerte no oxidante, tal como el ácido sulfúrico ó el clorídrico, se desprende ácido sulfuroso que se reconoce en el olor. Estos caractéres trazan perfectamente la línea que separa los sulfitos de los sulfatos.

Disueltos en agua, los sulfitos se transforman en sulfatos tratándolos con un cuerpo oxidante, tal como el ácido azótico ó el cloro.

HIPOSULFATOS.

§ 511. Los hiposulfatos son todos solubles en agua. Echando ácido sulfúrico en la disolucion de un hiposulfato se aisla el ácido hiposulfúrico sin que se manifieste la menor descomposicion aparente: si se eleva la temperatura, el ácido hiposulfúrico se descompone en ácido sulfúrico y sulfuroso.

Los cuerpos oxidantes, tales como el ácido azótico y el cloro, los transforman prontamente en sulfatos.

Sus disoluciones no dan orígen á ningun precipitado en las sales de barita. Por último, calentándolos, se descomponen dando un resíduo de sulfato y dejando desprender ácido sulfuroso fácil de reconocer por su olor. Esto es lo que indica la ecuacion siguiente:

$$S^2O^5,MO=SO^3,MO+SO^2.$$

CLORATOS.

§ 512. Los cloratos se funden como los azoatos cuando se echan sobre las áscuas, siendo la deflagracion mas viva que la que verifica el nitro. Mezclados con los cuerpos combustibles detonan con violencia, bien sea mediante el choque ó bien por la elevacion de temperatura. El calor descompone los cloratos alcalinos en oxígeno que se desprende y en cloruro que queda por resíduo.

Los demás desprenden una mezcla de oxígeno y cloro, y el resíduo es un oxicloruro.

Tratados por el ácido sulfúrico dejan desprender un gas amarillo que no es mas que el ácido hidroclórico, fácil de reconocer por su propiedad de detonar fuertemente por una débil elevacion de temperatura. En estado de pureza los cloratos no precipitan el azoato de plata; por el contrario, lo verifican en abundancia despues de calcinados.

PERCLORATOS.

§ 513. Los percloratos sufren por la accion del calor la misma descomposicion que los cloratos y dan idénticos resultados. Se funden como ellos cuando se echan sobre las áscuas, y detonan cuando se los mezcla con cuerpos combustibles. Tampoco precipitan las sales de plata sino despues de calcinados.

Se distinguen fácilmente de los cloratos en que tratados por el ácido sulfúrico concentrado no les dá color ni determina el desprendimiento de ningun gas.

HIPOCLORITOS.

§ 514. Estas sales que destruyen con rapidez los colores de orígen orgánico desprenden de contínuo el olor característico del ácido hipocloroso. Los ácidos por débiles que sean ponen en libertad este ácido.

Estos compuestos hacen el papel de oxidantes muy enérgicos.

BORATOS.

§ 515. Los caractéres de estas sales se pueden estudiar en el borato de sosa, única entre ellas que ofrece interés. Los boratos alcalinos son los únicos solubles. Sometidos á una fuerte temperatura se funden y dan vidrios incoloros ó no, segun que el óxido que entra en su composicion es tambien ó no incoloro.

Los ácidos fuertes ocasionan en la disolucion caliente de un borato la sedimentacion, luego que se enfria, del ácido bórico en escamas cristalinas con todas las propiedades de este cuerpo, v. g. la fusion y vitrificacion á una alta temperatura y la coloracion de la llama del alcool y del espíritu de madera, etc.

SILICATOS.

§ 516. Estas sales pueden dividirse en atacables ó no por los ácidos.

Las atacables dan sílice gelatinoso que por desecacion se reduce á un polvo fino, y que en una y otra forma se disuelve fácilmente en la potasa ó en la sosa.

Cuando el silicato es inatacable hay que transformarle primero en silicato alcalino: para esto se le reduce á polvo sutil y se le mezcla con cinco ó seis veces su peso de carbonato de sosa: despues se le introduce en un crisol de platino y se calienta al rojo vivo: por cuyo procedimiento se obtiene una sal atacable.

Por último, calentados en vasijas de platino con espato fluor y ácido sulfúrico desprenden un gas que al aire esparce humos densos y que se descompone por el agua precipitándose sílice gelatinoso.

CARBONATOS.

§ 517. Los carbonatos se pueden reconocer por caractéres muy sencillos. Tratados por un ácido aun diluido desprenden con viva efervescencia un gas de olor y sabor agrios muy débiles, que apaga los cuerpos encendidos, dá color vinoso á la tintura de tornasol y precipita abundantemente el agua de cal.

Todos los carbonatos se descomponen por el fuego á escepcion de los de potasa y de sosa, los cuales tal vez lo serán tambien á temperaturas escesivamente elevadas: pero no tenemos ningun medio de observarlo, porque las vasijas en que habria que efectuar la calcinacion se fundirian antes de llegar á la temperatura necesaria para descomponerlos, ó serian atacadas por el álcali en cuyo caso la descomposicion seria hija de otra causa distinta del calor.

Todos los carbonatos se reducen por el carbon á una temperatura elevada: cuya reduccion se facilita por la trasformacion del ácido carbónico en un cuerpo tal como el óxido de carbono que no puede ser retenido por las bases.

Con el carbonato de barita tenemos: $CO^2,BaO+C=2CO+BaO$.

El carbonato de potasa dá: $CO^2,KO+2C=3CO+K$.

El fósforo en estado de vapor descompone todos los carbonatos al calor rojo: se forman fósforo y fosfato, depositándose carbon.

Los carbonatos de potasa, sosa y amoniaco son los únicos solubles en agua.

LECCION TRIGÉSIMAPRIMERA. (1)

POTASIO.

Extraccion y propiedades del potasio.—Oxido de potasio.—Hidrato de protóxido de potasio.—Potasa cáustica por la cal.—Potasa alcoólica.—Cloruro de potasio.—Bromuro y yoduro de potasio.—Sulfuro de potasio.—Azoturo de potasio.—Sales de potasa.—Carbonatos de potasa.—Ensayos alcalimétricos.—Sulfatos de potasa.—Silicatos de potasa.—Azoato de potasa.—Extraccion y purificacion del salitre en bruto.—Salitrerías artificiales.—Ensayo de los salitres.—Accion de los cuerpos simples sobre el azoato de potasa.—Pólvora.—Clorato de potasa.—Caractéres de las sales de potasa.

METALES.

§ 518. Los metales, cuyo número ha aumentado considerablemente desde hace un siglo, no ofrecen todos el mismo interés. Unos, esperimentan alteraciones rápidas y profundas por los agentes atmosféricos y exijen procedimientos difíciles para su estraccion, lo cual hace que su precio sea muy subido; además aunque se los pudiera obtener de un modo económico, esta misma alterabilidad hace que no puedan tener aplicacion alguna. Otros solo se encuentran en la naturaleza en pequeña cantidad y por consiguiente aunque sea fácil su estraccion, no puede hacerse uso de ellos en razon de su rareza. Por último, entre los que la naturaleza nos ofrece abundantemente y los procedimientos industriales permiten obtener con facilidad, hay algunos cuyas propiedades hacen que no tengan aplicacion. De aquí se deduce que el número de metales que la industria puede utilizar en estado de libertad debe ser naturalmente muy limitado. Pero entre los que no pueden emplearse en estado libre, los hay que forman compuestos de que las artes sacan tan gran partido, que su estudio presenta tanta importancia como el de los precedentes. Estudiaremos, pues, en esta parte del curso todos los metales que por sí mismos ó por sus combinaciones puedan ofrecer un interés real. Estos son los siguientes:

---

(1) Hemos creido conveniente para que resulten mas iguales los tomos de esta traduccion trasladar á este las seis primeras lecciones del tomo 2.° del original francés, que comprenden los metales hasta el hierro inclusive: supuesto que la disposicion de lecciones y párrafos de toda la obra en una sola série permite la division de los tomos por donde se quiera. (*N. del traductor.*)

Potasio.	Niquel.
Sodio.	Zinc.
Bario.	Estaño.
Estroncio.	Antimonio.
Calcio.	Bismuto.
Magnesio.	Plomo.
Aluminio.	Cobre.
Manganeso.	Mercurio.
Hierro.	Plata.
Cromo.	Oro.
Cobalto.	Platino.

POTASIO.

§ 519. El potasio se ha descubierto en 1807. Su descubrimiento se debe á Davy, que aprovechando la pila recien ideada por Volta, sacó de los álcalis, radicales dotados de todas las propiedades de los metales y puso en claro la verdadera naturaleza de estos compuestos.

Este metal es sólido á la temperatura ordinaria. Recien fundido en aceite de nafta presenta el brillo de la plata, pero se empaña pronto ofreciendo entonces el aspecto del plomo espuesto por algun tiempo al aire. Su corte es liso y brillante. A 0 grados, y por lo tanto á cualquiera otra temperatura mas baja es quebradizo. Su fractura presenta facetas cristalinas cuando se le ha enfriado con precaucion. A 15 grados es ductil y blando como la cera y su densidad á la misma temperatura es igual á 0,865. Se funde á + 58 grados, pareciéndose entonces al mercurio. Hierve al rojo oscuro y produce un vapor de hermoso color verde. Es buen conductor del calor y la electricidad. El peso de su equivalente, se representa por 39.

Davy preparó el potasio descomponiendo por medio de la pila la potasa cáustica. Para verificar esta descomposicion se forma con la potasa sólida humedecida una capsulita en que se pone un glóbulo de mercurio, y se coloca sobre una lámina de platino. Dispuesta asi la esperiencia (fig. 55) se hace comunicar el polo positivo con la placa metálica y el polo negativo con el glóbulo de mercurio: este se carga entonces gradualmente de potasio y cuando contiene una cantidad suficiente de él, lo cual se reconoce en su aspecto butiráceo, se puede, por medio de una destilacion convenientemente conducida en una corriente de azoe, separar todo el potasio. Pero por este medio no pueden obtenerse mas que cantidades muy pequeñas de metal.



Figura 55.

MM. Gay-Lussac y Thenard han llegado á prepararle despues en cantidad mas considerable, descomponiendo por el hierro el hidrato de potasa á una alta temperatura. Para ello se toma un cañon de fusil que se encorva en dos puntos. Se coloca su parte media llena préviamente de virutas de hierro bien limpias, en el laboratorio de un horno de reverbero de gran dimension, cuyo fuego se sostiene con un fuelle fuerte. En la parte superior del cañon de fusil se introducen fragmentos de hidrato de potasa: la parte inferior comunica con un pequeño recipiente de cobre que contiene aceite de nafta. Un tubo de vidrio adaptado por medio de un tapon al cañon de fusil en su parte superior, viene á parar á una probeta que contiene mercurio, sirviendo de válvula de seguridad; otro tubo de vidrio semejante, adaptado al recipiente, llega á una cápsula con mercurio. Por este último tubo se desprenden los gases procedentes de la reaccion en circunstancias normales; si algo se

obstruyese, se advierte inmediatamente, porque los gases retroceden y salen por el tubo superior. Basta entonces calentar la parte del cañon de fusil próxima al recipiente para que corra la potasa, que no habiéndose descompuesto se ha fijado en esta parte del aparato formando una especie de tapon; pero si no fuese esto suficiente, habria que apartar el fuego y suspender la operacion. En esta circunstancia se descompone el óxido de potasio, se produce óxido de hierro magnético y se recoje el potasio en el recipiente que contenga aceite de nafta. El agua que acompaña al óxido de potasio se descompone del mismo modo, el oxígeno se une al hierro y el hidrógeno se desprende en estado gaseoso. La reaccion puede esplicarse por medio de la ecuacion:

$$2(KO,HO)+3Fe=Fe^3O^4+2K+2H.$$

Hace algunos años que se emplea otro procedimiento mas sencillo, debido á M. Brunner, y el cual dá mayor proporcion de metal. Este procedimiento se funda en la descomposicion del carbonato de potasa por el carbon en esceso á una temperatura muy elevada. Es muy esencial para que la operacion salga bien, que el carbonato de potasa y el carbon estén mezclados lo mas íntimamente posible, á cuyo resultado se llega descomponiendo por el calor el crémor de tártaro ó el bitartrato de potasa. La masa negra que resulta de esta descomposicion se reduce á polvo muy fino y se mezcla con carbon vejetal gruesamente machacado. La mezcla se introduce en una botella de hierro forjado (fig. 56), semejante á las que sirven para trasportar el mercurio. Se reemplaza

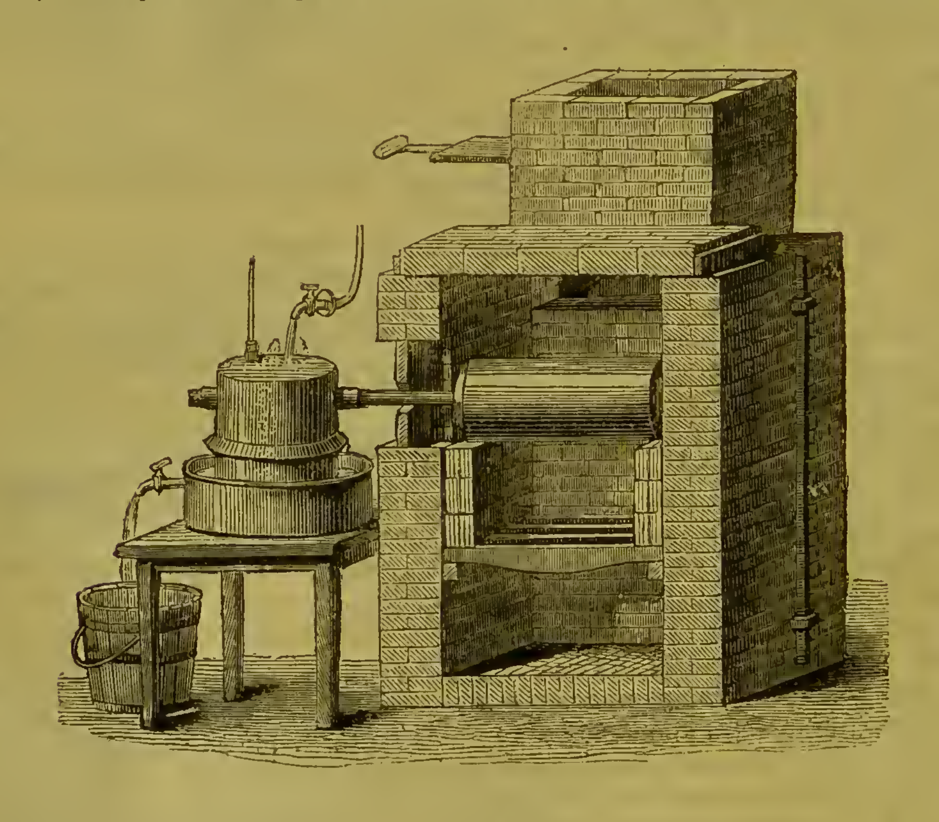


Figura 56.

el tapon de hierro por un tubo del mismo metal, uno de cuyos estremos se ajusta exactamente á rosca á la botella y la cierra casi herméticamente. Esta se pone en un horno de viento, cuyo tiro puede arreglarse por medio de un registro y se fija al otro estremo del tubo de hierro que sale del horno, un recipiente de cobre de forma particular. Este recipiente se compone de dos partes que ajustan una en otra. La parte superior que sirve

de tapa (fig. 57) tiene interiormente un diafragma de cobre que la divide en dos hasta algunos centímetros del fondo, de modo que permita paso al gas. El recipiente fijado á la botella de hierro por una canal practicada lateralmente tiene al lado opuesto un agujero tapado con un corcho, á través del cual, pasa una varilla que permite quitar el depósito pardusco que se forma en gran abundancia en el tubo de hierro que une el recipiente al generador. Dispuesto asi el aparato y llenos los dos tercios del recipiente de aceite de nafta, se calienta la mezcla y bien pronto se volatiliza el potasio á medida que se vá produciendo.

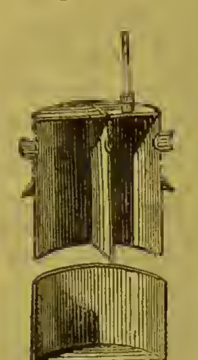


Figura 57.

La reaccion puede espresarse por la fórmula siguiente:

$$CO^2KO+2C=3CO+K.$$

El potasio condensado en el recipiente no es puro; contiene sustancias estrañas arrastradas por el gas, de las que se le priva filtrándole por un lienzo dentro de aceite de nafta convenientemente calentado. Para purificarle completamente es necesario destilarle de nuevo.

§ 521. MM. Donny y Mareska dan hecho algunas modificaciones en el procedimiento de M. Brunner, que aunque ligeras en apariencia, permiten obtener, de un peso dado de carbonato de potasa, cantidades de metal mas considerables. La retorta de que han hecho uso consiste, como precedentemente, en una botella de hierro forjado, á cuyo cuello se adapta un tubo de hierro de 10 á 12 centímetros de largo. Para impedir que se destruyan prontamente estas retortas por la accion del fuego se cubre su superficie esterior con borax que al fundirse, forma un barniz que las preserva de la accion oxidante del aire, siempre muy enérgica á esta temperatura.

Colocada la retorta en un horno de viento se la rodea por todas partes de combustible. El horno está construido con ladrillos refractarios: por delante tiene una abertura circular de 14 centímetros que se cierra mientras dura la operacion con una plancha de palastro que en su centro tiene un agujero por donde pasa el tubo fijado á la retorta; se adapta á este tubo un condensador de plancha de hierro que se reduce á una caja larga y rebajada abierta por sus dos estremos, uno de los cuales termina en una especie de cuello redondeado destinado á recibir el tubo de la retorta. Su largo es de 30 centímetros, su ancho de 12 y su altura de 6 milímetros, no contando con el grueso de las paredes.

El cuello no tiene mas que 1 centímetro de longitud y el borde está cortado en forma de bisel por su interior para que se pueda adaptar exactamente al del tubo de la retorta que tambien termina en bisel. El potasio se condensa en el recipiente del que se saca con facilidad, porque la parte superior y la mitad del cuello son movibles y sirven de tapa. Estas dos partes se mantienen reunidas con cuatro tornillos de presion.

Apartado el recipiente y lleno de metal debe inmediatamente meterse en un estuche metálico enfriado por su parte esterior y que contiene aceite de nafta. Sucede algunas veces que el aceite se inflama, pero tapando la caja se apaga la llama al momento.

Enfriado suficientemente el recipiente en el estuche, se aparta, se abre, se desprende el potasio con un escoplo y se guarda en frascos llenos de nafta.

La mezcla es la misma que emplea M. Brunner, compuesta de carbon y crémor de tártaro (bitartrato de potasa) calcinado sin el contacto del aire. Esta mezcla se introduce en pedazos del tamaño de una avellana en la retorta, cuya temperatura se eleva gradualmente y con lentitud.

Cuando ha llegado al rojo blanco, lo cual sucede generalmente al cabo de

hora y media ó dos horas de fuego, se desprenden gases que al arder dan vapores blancos debidos á la formacion de cierta cantidad de potasa; en este momento se fija el recipiente y para que no se caliente demasiado, se tiene cuidado de cubrirle con un lienzo mojado. El gas que se desprende no contiene mas que muy poca potasa, estando casi esclusivamente formado por el óxido de carbono.

Novecientos gramos de crémor de tártaro calcinado pueden dar por este método cerca de 200 á 250 gr. de potasio.

El potasio, tal como se obtiene por este procedimiento, no es puro; contiene partículas de una sustancia negra de que puede privársele por una nueva destilacion.

La principal ventaja de la disposicion precedente consiste en emplear un recipiente aplanado y estrecho que tiene por objeto sustraer el metal á la accion del óxido de carbono, que en el procedimiento de M. Brunner determina una pérdida tan considerable.

§ 522. El potasio absorbe el oxígeno seco á la temperatura ordinaria: si el metal está reducido á hojas, la absorcion es bastante rápida y mucho mas si se opera en caliente.

El potasio se conduce con el aire del mismo modo que con el oxígeno: no hay diferencia mas que en la enerjía de la accion.

Su afinidad para con el oxígeno es tan grande, que le roba á casi todos los cuerpos que le contienen. Así es que para conservarle es menester ponerle en frascos llenos de aceite de nafta.

No existen mas que dos óxidos de potasio, un protóxido y un trióxido. El primero es una base poderosa, el segundo pertenece á la clase de los óxidos singulares.

PROTÓXIDO DE POTASIO.

§ 523. Este compuesto se obtiene calentando el potasio en un esceso de gas oxígeno. Se le puede tambien preparar calentando por mucho tiempo en un crisol de plata en contacto del aire hidrato de potasa: el agua se desprende y el oxígeno, uniéndose al protóxido, le hace pasar al estado de peróxido: al mismo tiempo se forma cierta cantidad de carbonato de potasa.

Este peróxido es amarillo verdoso, cáustico, fusible á una temperatura superior al rojo oscuro, mas pesado que el agua, inalterable por el calor. El agua le descompone desprendiendo oxígeno y uniéndose al protóxido que hace pasar al estado de hidrato. La reaccion puede espresarse por medio de la fórmula:

$$KO^3+HO=2O+KO,HO.$$

Se descompone por el hidrógeno, el boro, el silicio y el azufre etc., los cuales le reducen al estado de protóxido. Muchas de estas descomposiciones se efectúan con desprendimiento de luz y de calor.

Con el hidrógeno se forma agua é hidrato de potasa:

$$KO^3+2H=HO+KO,HO.$$

Con el carbon, se obtiene carbonato de potasa:

$$KO^3+C=CO^2,KO.$$

PROTÓXIDO DE POTASIO.

§ 524. El protóxido de potasio puede obtenerse calentando 2 equivalentes de potasio con 1 de peróxido. Tendremos pues:

$$KO^3+2K=3KO.$$

Puede emplearse otro método para la preparacion de este compuesto, reducido á calentar 1 eqnivalente de hidrato de potasa con 1 de potasio: el agua del hidrato alcalino se descompone, su hidrógeno se desprende y su oxígeno se une con el potasio. La reaccion muy sencilla, se espresa del modo siguiente:

$$KO,HO+K=2KO+H.$$

El protóxido de potasio obtenido por uno ú otro de estos procedimientos, es blanco muy cáustico, mas pesado que el agua, fusible á una temperatura inferior al rojo, no se descompone por el calor, es muy soluble en agua y delicuescente. En contacto con el agua desprende mucho calor. Calentado en el oxígeno le absorve y se trasforma en peróxido. Se descompone por el cloro, el bromo, el yodo, el azufre, etc. El hidrógeno y el azoe no tiene accion sobre él. Se representa por la fórmula KO.

Los procedimientos que acabamos de describir para la preparacion de este cuerpo son de difícil aplicacion y no pueden dar mas que pequeñas cantidades: tampoco el protóxido anhidro tiene uso, pero no sucede lo mismo con su combinacion con el agua.

El hidrato de potasa se emplea frecuentemente, en las artes y en los laboratorios : en el comercio se le dan los nombres de *potasa cáustica, potasa por la cal y potasa alcoólica*. Vamos á indicar el método que se emplea para obtenerle.

HIDRATO DE POTASA.

§ 525. Cuando se echa un fragmento de potasio en agua, este metal la descompone bruscamente y desaparece al momento. El desprendimiento de calor producido en esta reaccion es tal, que el hidrógeno se inflama á medida que se desprende : la llama presenta un color violáceo característico. Por la evaporacion se obtiene una masa blanca, sólida, que es hidrato de potasa puro.

Este método tan sencillo y tan fácil no podria sin embargo ponerse en práctica en razon del alto precio del potasio.

Para obtenerle en cantidad considerable, se hierve una disolucion acuosa de 10 partes de carbonato de potasa en 80 de agua y se le añaden sucesivamente 6 partes de cal apagada en polvo, teniendo cuidado de mantener á una altura constante el nivel del líquido mientras dura la operacion. La reaccion fundada en las leyes de Bhertholllet, es fácil de apreciar. La cal quita al carbonato de potasa su ácido carbónico con el cual forma una combinacion insoluble, mientras que la potasa que se hace cáustica queda en disolucion en el agua. Para reconocer si la descomposicion es completa se saca de cuando en cuando una pequeña porcion del líquido que se ensaya con el agua de cal; y cuando no se forma precipitado se suspende la ebulicion. Dejándole en reposo se deposita en el fondo el carbonato de cal. Se saca entonces con un sifon la disolucion de potasa que ha quedado clara y se evapora hasta sequedad en una vasija de cobre ó de plata. Calentado al rojo oscuro este hidrato no retiene mas que un equivalente de agua. Si la evaporacion se ha hecho en vasijas de cobre, la potasa está lijeramente teñida de un poco de óxido metálico. Es preciso tener cuidado de no emplear la disolucion de carbonato de potasa demasiado concentrada porque no se verificaria la descomposicion. La esperiencia demuestra, en efecto, que hirviendo una disolucion concentrada de potasa con creta reducida á polvo, se forma carbonato de potasa.

La potasa obtenida por el método precedente y conocida en las artes con el nombre de *potasa por la cal* nunca está pura; pero puede fácilmente purificarse por medio del alcool. En efecto, el carbonato de potasa empleado para su preparacion contiene casi siempre sales estrañas, solubles como la potasa, y que necesariamente quedan mezcladas con ella. Estas sales son insolubles en alcool, mientras que la potasa se disuelve en él. De esta propiedad se saca partido para purificar la potasa con la cal agitándola con alcool bastante concentrado. Se deja reposar el líquido, y bien pronto se divide en dos capas: la que ocupa el fondo de la vasija contiene sales estrañas, la superior, por el contrario, es una disolucion alcoólica de potasa. Se decanta, se evapora en un alambique para recojer el alcool y despues se calienta hasta el rojo incipiente en una va-

sija de plata. Es menester evaporar la disolucion de potasa con la mayor rapidez posible para que el vapor que se forma preserve al líquido del contacto del aire é impida á la potasa absorver el ácido carbónico que siempre contiene la atmósfera. Purificada por este método, la potasa queda enteramente privada de los sulfatos y de los cloruros que contiene la potasa por la cal, pero retiene todavía cierta cantidad de carbonato. Este resultado depende de que bajo la influencia de la potasa y del oxígeno atmosférico cierta parte del alcool se trasforma en ácido acético, que destruyéndose á su vez á una temperatura mas elevada dá ácido carbónico que se une á la potasa.

El único medio de obtener la potasa cáustica químicamente pura consistirá pues, en hacer reaccionar la cal pura sobre una disolucion de carbonato de potasa tambien puro.

El hidrato de potasa preparado así, se presenta bajo la forma de una masa blanca, fusible hácia 400 grados. La potasa se volatiliza á una temperatura próxima á la fusion de la plata: al rojo blanco esta volatilizacion, es muy rápida. Tiene propiedades alcalinas muy pronunciadas: es muy cáustica y ataca rápidamente las materias orgánicas.

Reducida á cilindros por medio de una rielera, se conoce en las boticas con el nombre de *piedra de cauterio*. La potasa es muy ávida de agua, se puede decir que es soluble en todas proporciones en este líquido y frecuentemente se emplea para desecar ciertos gases y especialmente el amoniaco, § 111.

Puesta en contacto con el agua desprende mucho calor, produciéndose en esta circunstancia una verdadera combinacion: una disolucion acuosa muy concentrada deja depositar cristales representados por la fórmula

$$KO+5HO.$$

Este segundo hidrato, sometido á la accion del calor, abandona 4 equivalentes de agua y se halla reducido al estado de monohidrato.

§ 526. Fácil es venir en conocimiento de la cantidad de agua que contiene una potasa dada: basta para ello calentar un peso p con un peso p' de un ácido seco, del ácido bórico, por ejemplo, y se formará borato de potasa anhidro. Si π representa este peso $(p+p')$, $-\pi$ será la cantidad de agua contenida en el peso p de potasa.

Se puede tambien determinar la cantidad de agua contenida en una potasa, por medio de un procedimiento que consiste en transformar esta última en sulfato: para ello se pesa con la mayor prontitud posible un peso dado de potasa que en seguida se trata con un esceso de ácido sulfúrico: el bisulfato de potasa obtenido se evapora con mucho cuidado en un crisol de platino calcinado fuertemente para desalojar el agua y el esceso de ácido sulfúrico. El sulfato de potasa que se obtiene es neutro y tiene por formula:

$$KO,SO^3.$$

Admitiendo que se conozca la composicion del sulfato de potasa, será fácil determinar la cantidad de este álcali contenida en el sulfato obtenido. Representando por P el peso del hidrato de potasa empleado y por p el peso de la potasa que contiene el sulfato, $P-p$ representará la cantidad de agua contenida en el hidrato.

CLORURO DE POTASIO.

§ 527. Este compuesto puede obtenerse directamente. Sabido es en efecto que el potasio arde en el cloro produciendo cloruro de potasio. Se obtiene generalmente descomponiendo el hidrato, ó mejor el carbonato de potasa por medio del ácido clorídrico. Las sosas de varech y las cenizas de tabaco producen una gran cantidad de él.

El cloruro de potasio es incoloro, su sabor amargo y picante. Cristaliza en

cubos, cuya densidad próximamente es de 1,84. Calentado al rojo se funde primero y se volatiliza en seguida sin descomponerse:

100 partes de agua disuelven.	29,2 á	0,0°
» »	34,5 á	19,5
» »	43,6 á	52,4
» »	50,9 á	79,6
» »	59,5 á	109,6

Cincuenta gramos de este cuerpo bien pulverizado, mezclados con 200 de agua en una vasija de capacidad de 320 cent. cúb. producen un descenso de temperatura de 11°,4.

No se disuelve ni en el alcool ni en el éter. Se representa por la fórmula

$$KCl.$$

Esta sal se utiliza frecuentemente en la industria en razon de su fácil trasformacion en sales de potasa por doble descomposicion.

BROMURO DE POTASIO.

§ 528. Se parece mucho al compuesto precedente. Tiene la misma forma cristalina, es mas soluble en caliente que en frio. El agua le disuelve igualmente produciendo un descenso sensible de temperatura.

Se representa por la fórmula KBr.

YODURO DE POTASIO.

§ 529. El potasio forma con el yodo un compuesto semejante al cloruro. Es blanco, fusible á una temperatura inferior al rojo y volátil. Se disuelve en gran proporcion en el agua: 100 partes de este líquido disuelven 143 de él á la temperatura de +18 grados. La disolucion es lijeramente alcalina y evaporada produce cristales cúbicos, alguna vez de gran volúmen.

Se espresa por la fórmula KI.

Puede obtenerse, ya disolviendo el yodo en una disolucion concentrada de potasa, hasta que el líquido tome color, evaporándole hasta sequedad y calcinando la mezcla de yodato y de yoduro que deja por último el yoduro por resíduo; ya saturando una disolucion de potasa por ácido yodídrico y evaporándola hasta que cristalice.

Este yoduro puede disolver una gran cantidad de yodo. Si se toma por ejemplo 1 parte de yoduro y 2 de agua, la disolucion puede cargarse de una cantidad de yodo dos veces mayor que la contenida en el yoduro. Si se diluye en agua, la mitad del yodo se deposita en cristales y la disolucion no contiene mas que una cantidad de yodo igual á la de yoduro. Estos compuestos se designan con el nombre de poliyoduros.

El yoduro de potasio se estrae por cristalizacion de las aguas madres de la sosa de vareck en las que existe enteramente formado.

§ 530. El fluor forma con el potasio un compuesto cuya fórmula es KFl. Este último compuesto puede unirse al ácido fluorídrico para formar un fluoridrato de floruro.

CIANURO DE POTASIO.

§ 531. El cianuro de potasio se fabrica en gran escala en Inglaterra.

Se obtiene descomponiendo por medio del calor en vasijas tapadas el prusiato de potasa, lixiviando la masa despues de fría y evaporando la disolucion hasta sequedad.

Cristaliza en cubos ó bajo formas derivadas del cubo, y es isomorfo con el cloruro de potasio. Abandonado al aire húmedo, esparce olor cianídrico y deja

por resíduo carbonato de potasa. Esta reaccion se esplica por medio de la ecuacion:

$$KCy+HO+CO^2=Cy,H+CO^2,KO.$$

La disolucion del cianuro de potasio se trasforma por una ebulicion prolongada en formiato de potasa y amoniaco. En efecto, tendremos:

$$KC^2Az+4HO=AzH^3+C^2HO^3,KO.$$

Sometido á influencias oxidantes, el cianuro de potasio se convierte en cianato.

$$KCy+2PbO=CyO,KO+2Pb.$$

Esta potencia reductriz del cianuro de potasio le hace sumamente precioso en la análisis.

Esta sal se prepara en abundancia en Newcastle haciendo pasar una corriente de aire caliente privada de oxígeno casi del todo, por cilindros verticales de ladrillos refractarios calentados al rojo y que contienen carbon vejetal impregnado de carbonato de potasa.

SULFUROS DE POTASIO.

§ 532. El azufre forma con el potasio lo menos cinco combinaciones representadas por las fórmulas:

$$KS,\ KS^2,\ KS^3,\ KS^4,\ KS^5.$$

Solo la primera y la última de estas combinaciones se han estudiado con algun cuidado; al tratar de los sulfuros hemos indicado los medios que pueden emplearse para obtenerlas.

§ 533. *El fosfuro de potasio* es sólido, mate, de color de chocolate, el agua le trasforma en potasa, en hidrógeno fosforado y en hidrógeno. Se obtiene ya por la union directa del fósforo y el potasio, ya descomponiendo el hidrógeno fosforado por este metal.

§ 534. *El arseniuro de potasio* se parece al compuesto precedente. Como este, descompone el agua. El hidrógeno arseniado es uno de los productos de esta reaccion.

§ 535. *El azoturo de potasio*, se obtiene descomponiendo al calor rojo el gas amoniaco seco, por medio del potasio: se obtiene primero:

$$AzH^2,H+K=H+AzH_2K.$$

El amiduro formado, se destruye á una temperatura mas elevada formando azoturo de potasio, y dejando desprender amoniaco. En efecto:

$$3(AzH^2,\ K)=2AzH^3+AzK.$$

Este compuesto corresponde como se vé al amoniaco. En contacto con el agua, la descompone produciendo potasa y amoniaco, esto es:

$$AzK^3+3HO=AzH^3+3KO.$$

SALES DE POTASA.

CARBONATO DE POTASA.

§ 536. Esta sal forma la mayor parte de las potasas del comercio. Se estraen estas últimas, de las cenizas de los vejetales que crecen en el interior de la tierra, las cuales contienen sustancias térreas y óxidos de hierro y de manganeso que no se disuelven en el agua. La parte soluble contiene carbonato, sulfato y fosfato de potasa, cloruro de potasio y una débil proporcion de carbonato de sosa. Los carbonatos alcalinos provienen de las combinaciones de estos álcalis con ácidos orgánicos existentes en la sávia de los vejetales. Quemando estos últimos, los ácidos orgánicos se destruyen produciendo ácido carbónico que se une á la potasa y á la sosa. Lixiviando estas cenizas y evaporando la solucion hasta sequedad se obtiene un resíduo conocido con el nombre de *salino*,

el cual calcinado en un horno de reverbero para quemar las materias carbonosas que haya podido arrastrar deja una masa sólida, á que se dá el nombre de *potasa bruta,* y conocida tambien con los de potasa de América, de Prusia, de Dantzick, segun que se haya preparado en uno ú otro de estos paises.

Para aislar el carbonato de potasa, se disuelve de nuevo la masa en agua, y se concentra la disolucion. Las sales estrañas cristalizan primero: el carbonato de potasa queda en el agua madre, que evaporada produce la *potasa refinada.* Pero es muy difícil obtener asi el carbonato de potasa puro, por lo que en los laboratorios es preciso emplear otro método que consiste en echar en una paila calentada al rojo una mezcla de 2 partes de azoato de potasa y 1 de bitartrato de la misma base. El oxígeno del ácido azótico quema el hidrógeno y el carbono de la materia orgánica, y la potasa de estas dos sales se combina con el ácido carbónico producido. Esta sal es muy delicuescente.

La formacion del carbonato de potasa por medio de la reaccion de estas materias puede espresarse con la ecuacion siguiente:

$$C^8H^4O^{10},KO,HO+2(AzO^5KO)=3\ (CO^2,KO)+5CO^2+5HO+Az.$$

Crémor de tártaro.

El modo mas seguro de obtener carbonato de potasa puro consiste en descomponer por el calor el oxalato de potasa.

§ 537. El valor de las potasas del comercio depende de la cantidad de carbonato de potasa puro que contienen. Es pues muy importante poder determinar por métodos precisos á la vez que espeditos, su valor comercial. Vamos á describir el método empleado por Gay-Lussac para determinar exactamente esta proporcion.

La valuacion puede hacerse muy fácilmente fund[illegible] color que los ácidos sulfúrico y [illegible] del tornasol. En efecto, [illegible] que el ácido carbónico hace pasar la tintura de tornasol al color rojo vinoso, mientras que el ácido sulfúrico le comunica un tinte de color rojo vivo. Añadiendo á una disolucion de carbonato de potasa tintura de tornasol, y echando poco á poco en esta disolucion ácido sulfúrico, el ácido carbónico que queda en libertad dá al líquido el primer color; pero cuando toda la potasa está combinada con el ácido sulfúrico, basta una gota de este para hacer pasar el color al rojo vivo.

Sentado esto, se llama *título ponderal* de un álcali en bruto el número de quilógramos de materia alcalina pura que contiene en cada quintal. Si se toma pues una cantidad de álcali tal que si fuese pura exijiese 100 partes de ácido para su saturacion, el número de partes de ácido empleado para saturar un mismo peso de potasa bruta, espresará el título ponderal.

Pero la esperiencia demuestra que se necesitan 50 gr. de ácido sulfúrico monohidratado para saturar 48 gr. 16 de potasa pura y anhidra. Si se disuelven por una parte, los 50 gr. de ácido sulfúrico en una cantidad de agua tal que la disolucion fria ocupe un volúmen de 1|2 litro: y si por otra parte se disuelven, 48 gr. 16 de potasa pura en una cantidad de agua tal, que la disolucion ocupe un volúmen de 1|2 litro, se tendrán dos líquidos que se neutralizarán en volúmenes iguales. Si la disolucion de la potasa que se ensaya preparada en las mismas condiciones, no exije mas que la mitad de su volúmen de ácido sulfúrico para saturarse, deduciremos necesariamente que no contiene mas que 50 por 100 de potasa pura.

El ácido sulfúrico que se emplea para esta prueba debe estar en su máximum de concentracion, es decir, que no debe contener mas que un solo equivalente de agua SO^3,HO. Para obtenerle en este estado es preciso destilar ácido sulfúrico concentrado del comercio, sobre sulfato de hierro que destruye los productos nitrosos; dividida la operacion en tres partes se separa el primer tercio

destilado y no se recoje mas que el intermedio. Se pesan exactamente 100 gramos de este ácido sulfúrico que se ponen en un balon y se añade agua destilada de modo que se forme exactamente un litro. Esta disolucion conocida con el nombre de *ácido sulfúrico normal*, es capaz de neutralizar un volúmen igual de disolucion de potasa pura que en cada litro contenga 96,32 gr.

Para hacer el ensayo de una potasa, se toma un ejemplar de ella bien homogéneo y se pesan con mucha exactitud 48,16 gr. que se disuelven en agua: esta disolucion hecha en un balon con la menor cantidad posible de agua, se filtra para obtenerla clara y se recoje en una probeta de 1/2 litro. En seguida se enjuaga la vasija y el filtro con pequeñas cantidades de agua, hasta que se llegue á la señal hecha sobre la probeta. Se toman 50 centímetros cúbicos de este líquido con una bombilla, se echa en una vasija ensanchada por la base, teniendo cuidado de que caiga la última gota; despues se tiñe con la tintura azul de tornasol. Entonces se llena una campana de vidrio del líquido normal de ácido sulfúrico y se va echando gota á gota en el líquido alcalino. Se tiene cuidado de dar á la vasija un movimiento contínuo de rotacion para que se mezclen bien los líquidos. Las primeras cantidades de ácido que se echan, no producen cambio sensible en el líquido y lo mismo sucede hasta que se ha añadido la mitad de la cantidad de ácido necesario para producir la saturacion, lo cual depende de la formacion de un bicarbonato: en llegando á este punto solo una gota de ácido que se añada puede producir el color rojo vinoso. Cuando el líquido ha adquirido este color, se añade el ácido con precaucion gota á gota é inmediatamente que aparece el color de cáscara de cebolla se suspende la operacion y se mira en la campana el grado á que se ha llegado. La diferencia entre este grado y el punto de partida 0 indicará la cantidad de ácido que se ha echado. El valor de la po[illegible]tenida á este ensayo es proporcional á este volúmen. [illegible] averiguar la riqueza de una potasa bruta con la mayor precision.

§ 538. El carbonato néutro de potasa puede absorver ácido carbónico y trasformarse en bicarbonato. Basta para obtenerle hacer pasar una corriente de ácido carbónico por una disolucion de carbonato de potasa. El bicarbonato en disolucion se trasforma en sesquicarbonato á la temperatura de la ebulicion. Si se deseca y calienta mas, vuelve al estado de carbonato néutro.

SULFATOS DE POTASA.

§ 539. El ácido sulfúrico forma con la potasa dos combinaciones definidas: una sal néutra y una ácida.

El sulfato néutro de potasa cristaliza en prismas de seis caras terminados por pirámides tambien de seis caras. Estos cristales son anhidros y no contienen mas que agua en estado de interposicion: decrepitan calentándolos.

100 partes de agua disuelven	10,5 á + 15°.
» »	16,9 á + 42
» »	26,5 á + 100

La solubilidad de esta sal se representa por una línea recta. Se encuentra mezclada con acetato de potasa y cloruro de potasio en las cenizas de los vejetales terrestres. Tiene por fórmula:

$$SO^3,KO.$$

Se obtiene por la reaccion del ácido sulfúrico sobre el carbonato de potasa.

El bisulfato de potasa cristaliza en agujas delgadas. Una alta temperatura desaloja la mitad del ácido sulfúrico y le reduce al estado de sulfato.

Añadiendo 1 equivalente de ácido sulfúrico á otro de sulfato de potasa y empleando ambas materias disueltas en agua, se obtiene evaporándolas en caliente bisulfato anhidro $2SO^3,KO$ correspondiente á $2SO^3,HO$.

Empleando un esceso de ácido sulfúrico y abandonando los líquidos á la evaporacion espontánea por algunos dias, se separa bisulfato hidratado $2SO^3,KO,HO$ que puede formularse así:

$$SO^3,KO+SO^3,HO$$

lo cual forma un sulfato doble de potasa y agua.

El bisulfato anhidro cristaliza en prismas y se funde á 210 grados.

El hidratado lo verifica en romboedros y se funde á 197.

SILICATOS DE POTASA.

§ 540. La potasa se une con la sílice en muchas proporciones. Los silicatos que son ricos en álcalis son muy solubles en agua; los que contienen mucha sílice se disuelven en ella, por el contrario, en muy débil proporcion.

La mas importante de estas combinaciones es la que tiene el nombre de *vidrio soluble.* Este compuesto goza de algunas propiedades notables entre otras la de poder aplicarse como un barniz sobre la madera y los tejidos inflamables y hacerlos incombustibles como algunas otras sales.

Para obtenerla se somete á la accion de una alta temperatura una mezcla de 45 partes de arena blanca pura, 30 de carbonato de potasa y 4 ó 5 de carbon. Las materias deben estar primero bien mezcladas, despues reducidas á frita y fundidas en un crisol refractario, hasta que la masa esté líquida y homogénea. El carbon se emplea aquí para verificar la descomposicion completa del carbonato de potasa.

El vidrio bruto obtenido así es tan duro como el vidrio comun. Es de color negro pardo mas ó menos trasparente en los bordes. Para disolverle en agua, se necesita reducirle á polvo préviamente. Debe evitarse el acceso del aire porque una parte de la potasa podria apoderarse del ácido carbónico contenido en él y produciría en efecto perjudicial.

Cuando la disolucion ha llegado á la densidad de 1,24 á 1,25 está suficientemente concentrada y en disposicion de usarse: si se la concentra mas se vuelve viscosa y puede estirarse en hilos como el vidrio fundido. Cuando se aplica sobre la superficie de los cuerpos se seca rápidamente á la temperatura ordinaria y forma una especie de baño análogo al barniz. Esta propiedad permite emplearle como medio preservativo contra los incendios, y en efecto las materias que están cubiertas con este baño, esperimentan una verdadera destilacion, mas no pueden arder con llama, lo cual impide que el fuego desarrollado en un punto, pueda propagarse.

AZOATO DE POTASA.

§ 541. Esta sal se conoce en las artes con los nombres de *nitro* y *salitre.* Cristaliza en prismas largos de seis lados terminados por pirámides de seis caras: estos cristales se aglomeran algunas veces en forma acanalada; no contienen agua de cristalizacion y esperimentan la fusion ígnea. Su sabor es fresco y picante. Calentada al rojo pierde una porcion de su oxígeno y deja por resíduo un azoito. Si la temperatura se eleva hasta el rojo vivo y se sostiene en este punto por mucho tiempo, pierde todo su oxígeno y queda reducida al estado de óxido de potasio. Echada sobre las áscuas activa su combustion. Es un oxidante muy enérgico que se utiliza frecuentemente en los laboratorios en razon de la propiedad que tiene de producir á la vez un álcali poderoso y grandes cantidades de oxígeno.

El azoato de potasa es muy soluble en caliente.

100 partes de agua disuelven	10,52 á	0,°0
» »	29,00 á	18,0
» »	33,40 á	24,9



100 partes de agua disuelven 76,60 á 45,0
» » 97,00 á 50,7
» » 167,30 á 79,5
» » 236,40 á 97,7

A una temperatura mayor se puede decir que es soluble en agua en todas proporciones. No es delicuescente sino en un aire casi saturado de humedad. El alcool no le disuelve.

El azoato de potasa tiene por fórmula:

$$AzO^5,KO.$$

§ 542. Veamos ahora cómo se forman los azoatos en la naturaleza y por medio de qué procedimientos se prepara el salitre. Es muy evidente hoy, que la causa que determina la formacion de los azoatos y en particular del salitre es diferente y varía segun la naturaleza de los climas.

Cuando un terreno húmedo contiene á la vez carbonatos de cal, de magnesia ó de potasa en un gran estado de division y materias orgánicas azoadas en descomposicion, se forman azoatos de las bases que existen en el terreno. Los mismos azoatos se hallan en las paredes de los establos, de las cuevas y de los cuartos bajos, donde siempre hay cierta humedad: y cuando está el tiempo seco, el salitre sube por la accion de la capilaridad á la superficie, donde se eflorece. En la India, en Egipto, en España, etc., se presentan cantidades mas ó menos considerables de esta sal eflorecida en la superficie del terreno, sobre todo en las épocas de sequía que suceden á las lluvias.

¿Cómo se forman los azoatos en los sitios de que acabamos de hablar? Hasta ahora no ha podido esplicarse satisfactoriamente. Se observa que estas sales se forman por lo comun en presencia de materias orgánicas en descomposicion. Sin embargo, no se ha demostrado que sean indispensables para la nitrificacion. Sabemos que el ácido azótico puede producirse directamente bajo la influencia de la chispa eléctrica, sabemos tambien que se produce haciendo pasar amoniaco y aire por musgo de platino. Por último, resulta de las esperiencias recientes de M. Cloez, que pasando una corriente de aire privada de vapores ácidos y amoniacales, por cuerpos porosos, puede dar lugar en ciertos casos á la formacion del ácido azótico y los azoatos.

De cualquier modo que sea, estudiando las circunstancias que acompañan siempre á la nitrificacion, se ha reconocido que esta exije un terreno calizo, húmedo, y que la formacion de los azoatos se favorece por la presencia de las materias orgánicas en descomposicion. Se ha observado por último que la produccion de estas sales solo tiene lugar á cierta temperatura: la mas favorable parece ser la de 15 á 20 grados.

En la India y en América se recojen las tierras impregnadas de azoato, se lixivian y se evapora la disolucion. El nitro cristaliza primero; las aguas madres contienen una notable cantidad de azoato de cal que fácilmente podria trasformarse en salitre.

§ 543. Puede obtenerse artificialmente el salitre, abandonando á la descomposicion espontánea bajo la influencia del aire materias animales despues de mezcladas con cenizas y tierras calizas. Esto puede practicarse de diferentes modos: describiremos el método siguiente. Se forman debajo de cobertizos bien ventilados montones, ó mejor, paredes de tierra muy floja con la que se mezclan restos de materias animales y vejetales, cenizas y cal, adelgazando la masa con ramaje y paja. Estas paredes que se construyen formando gradas se riegan de cuando en cuando con orines. Descomponiéndose por la influencia del aire las materias animales, el ácido azótico que se produce por la combustion del amoniaco se combina con los álcalis de modo que se originan nitratos. El aire que circula por los cobertizos deseca la superficie de las paredes, y por consiguiente estas se cubren de eflorescencias nitrosas. Cuando se ha producido

nitro en cantidad suficiente, lo cual exije cerca de dos ó tres años, se raspa la superficie de las paredes hasta cierto espesor y se lava convenientemente lo que se ha desprendido.

§ 544. Pueden reemplazarse estas *nitreras artificiales* por una locion metódica de los escombros de demoliciones y de los yesones impregnados de salitre que se sacan de las partes bajas de las casas viejas.

Esta lixiviacion debe ejecutarse de modo que se saque de estos materiales el máximum de salitre, empleando siempre la menor cantidad posible de agua para evitar la evaporacion de las grandes masas de este líquido, lo cual haria muy costosa la estraccion del salitre.

Para ello, se pone en una cuba de colar, como un metro cúbico de los yesones quebrantados de antemano y se añade cierta cantidad de agua hasta empaparlos completamente. Al cabo de doce horas se saca por medio de una abertura, practicada en la parte inferior de la cuba, todo el líquido que corra espontáneamente y se reemplaza por una nueva cantidad de agua, que se deja tambien escurrir despues de haber estado doce horas sobre los yesones que ya han sufrido una primera locion. Esta segunda cantidad de agua se reemplaza por una tercera, por una cuarta, y asi se prosigue hasta que el líquido que se saque no contenga mas que una cantidad insignificante de nitro. Puede continuarse hasta seis lociones, despues de las cuales se considera como terminada la operacion.

Ahora bien: si al lado de la primer cuba se pone una série de ellas que contengan materiales frescos en los que se echen sucesivamente y en el órden en que se han obtenido las diferentes aguas de locion, se llegará á tener un agua completamente saturada de nitro que podrá evaporarse con rapidez y á poca costa.

Los yesones contienen además de las materias insolubles azoato de potasa, azoatos de cal y de magnesia y además cloruros de potasio, de sódio, de calcio y de magnesio que son arrastrados por las lociones. Es preciso ahora eliminar todos estos cloruros y reducir los azoatos al estado de salitre. Esto se consigue añadiendo á las lejías cierta cantidad de lechada de cal que descompone las sales de magnesia y despues una cantidad conveniente de carbonato ó de sulfato de potasa, sales que producen un precipitado que se separa dejando aclarar el líquido y decantándole en seguida.

Se separan tambien los azoatos estraños filtrando las aguas de locion á través de una capa de cenizas vejetales que contienen á la vez carbonato y sulfato de potasa necesarios para la transformacion.

El cloruro de calcio en contacto con sulfato ó carbonato de potasa se transforma á su vez en cloruro de potasio; los líquidos contienen, pues, azoato de potasa y cloruros de sodio y de potasio que es preciso separar. Esto se consigue evaporándolos. Se forman primero depósitos de materias cenagosas que se recojen en un calderito, el cual se tiene suspendido por medio de una cadena dentro de la caldera. De cuando en cuando se saca este caldero, se vacian las aguas y se estraen las materias térreas, despues de lo cual se coloca de nuevo en medio del líquido hirviendo. No teniendo estos cloruros una solubilidad sensiblemente mayor en caliente que en frio, se depositan á medida que el líquido se concentra. Se conoce que está suficientemente concentrado cuando echando una gota sobre un cuerpo frio se cuaja formando una masa al cristalizar. Entonces se decanta el líquido en cristalizadores donde por enfriamiento se depositan cristales de azoato de potasa que todavia contienen cloruros de potasio y de sodio.

§ 545. La operacion que consiste en separar los cloruros del salitre lleva el nombre de *refinado* y se practica del modo siguiente. Durante la primera cristalizacion del nitro y en el momento en que se enfria el líquido, se agita

constantemente hasta que se enfrie del todo con grandes batideras, para que se dividan los cristales que se depositan. Estos cristales se ponen en vasijas que tienen la forma de conos invertidos, cuya estremidad agujereada dá salida á las aguas madres retenidas. En seguida se hace una disolucion saturada en frio de nitro puro en el agua y se echa sobre el nitro en bruto. Arrastrando los cloruros esta disolucion, dejan depositar en su lugar nitratos de potasa: cuando el líquido que corre no es mas que nitro puro, lo cual puede demostrarse por medio del azoato de plata, no hay mas que someter estos cristalitos á una nueva cristalizacion para obtener el nitro en panes tales como se hallan en el comercio.

§ 546. Algunas veces es importante el determinar la cantidad de azoato de potasa contenida en un peso dado de nitro en bruto. Se han recomendado diversos procedimientos para efectuar esta determinacion: uno de los mejores es el siguiente. Se queman 5 gramos de azoato de potasa puro con carbon y se obtiene así una cantidad de carbonato que exije un cierto volúmen de ácido sulfúrico débil para transformarse en sulfato néutro de potasa. Hecha esta primera esperiencia se queman con carbon 5 gr. de nitro en bruto: el azoato de potasa que contiene se transforma en carbonato; los cloruros no están alterados. Esta mezcla se disuelve en agua y se añade poco á poco á la disolucion ácido sulfúrico en el mismo grado de concentracion que el precedente: la cantidad de ácido sulfúrico empleada es proporcional á la de carbonato de potasa que existe en la mezcla, y por consiguiente al peso del azoato de potasa que se halla en el nitro bruto. La dosificacion del nitro puro queda reducida así á un ensayo alcalimétrico.

§ 547. El azoato de potasa se descompone por el carbon. Los productos formados varian con las proporciones de materias empleadas.

Si se toma 1 equivalentes de nitro y 1 de carbon, se tiene:

$$AzO^5,KO+C=CO^2,KO+Az+3O$$

se producen aquí 5 volúmenes de gas.

Si se emplean 2 1|2 equivalente de carbon, tendremos:

$$AzO^5,KO+2\ 1|2\ C=CO^2KO+\ 3|2\ CO_2+Az.$$

Se obtienen tambien aquí 5 volúmenes de gas permanentes, pero siendo la combustion mucho mas viva que en el primer caso y mayor el calor producido, la fuerza espansiva desarrollada por la dilatacion del gas es mas considerable. En fin, si se emplean 4 equivalentes de carbon tendremos:

$$AzO^5,KO+4C=CO^2,KO+3CO+Az.$$

Se producen en este último caso 8 volúmenes de gas; pero siendo la combustion menos activa que en los dos casos precedentes, la fuerza espansiva es mas débil.

El azufre descompone tambien en caliente el azoato de potasa, tenemos:

$$AzO^5,KO+S=SO^3,KO+2O+Az.$$

Esta mezcla es mas combustible que las precedentes; pero desarrolla menos gas. No se producen, en efecto, aquí mas que 4 volúmenes de productos gaseosos. Duplicando la proporcion de azufre, tendremos:

$$AzO^5,KO+2S=SO^3,KO+SO^2+Az.$$

Aqui, como en el caso anterior, no se producen mas que 4 volúmenes de gas; pero es mas considerable la temperatura que se desarrolla.

Las mezclas de nitro y de carbon producen, pues, un volúmen de gas permanente mayor que las de nitro y azufre, pero estas últimas son mas combustibles.

Haciendo una mezcla de 3 partes de nitro, 2 de potasa y 1 de azufre, se obtiene un polvo que fulmina con mucha fuerza calentándole á una temperatura algo superior á la de fusion del azufre. Se forma probablemente un sulfuro de potasio que es combustible á una temperatura mas baja que el mismo azu-

fre y que esparciéndose en toda la masa descompone inmediatamente el ácido azoótico.

§ 548. Asociando el nitro, el azufre y el carbon, en convenientes proporciones, se obtienen las mezclas conocidas por todos con el nombre de *pólvora*. El nitro y el azufre que se emplean en la fabricacion de estas mezclas deben ser muy puros. El primero ha de estar privado de cloruros que hacen que la pólvora sea delicuescente. Debe preferirse el azufre destilado en masa á la flor de azufre sin lavar que siempre retiene ácidos sulfuroso y sulfúrico

No todos los carbones son igualmente á propósito para la fabricacion de la pólvora. Es preciso que ardan sin resíduo, que sean ligeros, secos y fáciles de pulverizar. El carbon de arraclan es el que se prefiere en las fábricas de pólvora de Francia. Se emplean las ramas ó ramitas hendidas de unos 2 centímetros de diámetro. La carbonizacion se ejecuta en hoyas ú hornos, y algunas veces por destilacion en cilindros de fundicion.

El carbon preparado en los cilindros sirve para la confeccion de la pólvora de caza. Ha sufrido una torrefaccion mas bien que una calcinacion y contiene todavía una cantidad notable de hidrógeno. La pólvora que resulta con este carbon es quebradiza y poco á propósito por lo tanto para la guerra.

La pólvora mas conveniente para un arma dada es la que arde completamente en el tiempo que el proyectil tarda en recorrer toda la pieza imprimiéndole, no de una manera brusca, sino progresiva, toda la fuerza de proyeccion de que es susceptible.

Independientemente de las causas precedentes que tienen una gran influencia sobre la calidad de la pólvora, hay algunas otras cuyos efectos están bien demostrados: tales son la forma y tenuidad del grano, el bruñido que puede recibir y sobre todo la densidad que se dé á la pasta.

De aquí, cuatro especies de pólvora que se emplean en Francia, formadas por las siguientes proporciones:

	PÓLV. DE GUERRA.	PÓLV. DE CAZA.	PÓLV. DE MINA.	PÓLV. DE SACA.
Nitro.	75,0	78	65	62
Carbon	12,5	12	15	18
Azufre.	12,5	10	20	20
	100,00	100	100	100

§ 549. Para esta fabricacion se emplean tres procedimientos conocidos con los nombres de *procedimiento de los mazos*, de la *pólvora redonda* y de las *muelas*.

El procedimiento de los mazos que es el mas antiguo es tambien el que se sigue en el dia con preferencia porque dá pólvoras de mejor calidad.

Los morteros que sirven para esta fabricacion dispuestos en dos filas cada una de doce, están colocados en un trozo de madera de encina y el mazo que tambien es de la misma madera se pone en movimiento por medio de una rueda hidráulica.

En cada mortero se ponen 1 quil. 250 de carbon que se rocía con cerca de un litro de agua, despues se hace trabajar al mazo y al cabo de 30 minutos se suspende la operacion y se mezclan las tres sustancias con la mano; teniendo cuidado de rociarlas de nuevo con 1/2 litro de agua. La operacion debe durar 14 horas cuidando de agitar la masa de hora en hora con una especie de peine de cobre. La pasta sacada del mortero se reduce á granos y se seca al aire libre ó con un calor artificial.

El procedimiento de la *pólvora redonda* consiste en triturar juntos en toneles de hierro 12,5 partes de azufre y 12,5 de carbon; cuando estas materias están suficientemente trituradas se añaden 75 partes de nitro y se mezclan

exactísimamente. Se procede luego á la granulacion, igualacion, bruñido y desecacion de la materia en aparatos convenientes.

En el procedimiento de las *muelas* se hace sufrir al azufre y al carbon una trituracion preliminar. Cuando se ha terminado y el polvo es impalpable y homogéneo, se añade á la mezcla el salitre y se empieza de nuevo la trituracion en un aparato conveniente. Esta segunda operacion dura doce horas. Debe rociarse la materia con agua y someterla á la accion de las muelas que acaban de mezclarla y darle compacidad. Esta pasta sirve para la fabricacion de la pólvora de caza.

Reducida la pólvora á granos é igualada se somete en seguida á la operacion de secarla.

Además, con la pólvora de caza se hace otra operacion que se llama bruñido ó empavonado: su objeto es dar á la pólvora una superficie pulimentada y brillante que aumenta su densidad y asegura su conservacion.

§ 550. La pólvora puede inflamarse por el choque ó por una elevacion de temperatura.

Se inflama tambien con la chispa eléctrica. Espuesta á la accion del calor pueden variar los resultados. Si la pólvora está espuesta al contacto de un cuerpo candente se inflama de pronto y detona. Tal es el efecto que producen los glóbulos de hierro candentes que la piedra de fusil desprende del rastrillo. Pero no debe deducirse de aquí que la pólvora se inflame con suma facilidad sino que es necesario elevar al calor rojo un punto cualquiera del monton que se trata de encender.

Los productos de la detonacion de la pólvora son en gran numero, unos son gaseosos, otros sólidos. Los primeros se componen de ácido carbónico, óxido de carbono, azoe, vapor de agua, un poco de ácido sulfídrico y queda por resíduo sulfuro de potasio. Asi los elementos de la pólvora se transforman por la detonacion en gas, cuya temperatura es muy elevada, lo cual esplica la detonacion y los efectos poderosos de esta sustancia.

Segun Gay-Lussac, de un litro de pólvora que pese 900 gra. se sacan 450 litros de gas á 0° y á 0,760 métros. Estas esperiencias se verifican haciendo caer grano á grano la pólvora ensayada en un tubo enrojecido dispuesto para recojer los gases. Para que estos resultados puedan espresar el poder real de la pólvora es menester tener en cuenta la elevacion de temperatura que tiene lugar en el momento de la detonacion.

Es fácil por otra parte determinar por el cálculo de una manera aproximada, la relacion que existe entre el volúmen de la pólvora y el de los gases que produce por su detonacion. Los pesos respectivos de nitro, carbon y azufre, que se hacen entrar en la composicion de la pólvora empleada en la guerra se aproximan bastante á los que dá la dosificacion.

Nitro.	74,8
Carbono.	13,3
Azufre.	11,9
	100,0

que corresponde á 3 equivalentes de carbon para 1 de azufre y de azoato de potasa. Si la combustion de semejante mezcla se hiciese de un modo normal, no se obtendria por resíduo mas que sulfuro de potasio y los productos gaseosos únicamente se compondrian de azoe y ácido carbónico. Asi lo espresa la ecuacion siguiente:

$$AzO_5,KO+S+3C=KS+3CO^2+Az.$$

Pero de esta ecuacion puede fácilmente deducirse el volúmen de gas producido por 1 volúmen de esta mezcla. En efecto, supongamos por un momento que la densidad de la pólvora sea igual á la del agua, lo cual se aproxima bas-

tante á la realidad, y reemplacemos los diferentes símbolos de esta ecuacion por sus valores numéricos; hallaremos que:

135 gr. de pólvora ó 0, lit. 135 desprenden 14 gr. de azoe, ó sea 11 lit., 20+66 gr. de ácido carbónico, ó sea 33 lit. 4; lo que entre todo compone 44 lit., 6 de gases permanentes.

Ahora si ponemos la proporcion:

$$0 \text{ lit.}, 135 : 44 \text{ lit.}, 6 : : 1 \text{ litro de pólvora} : x$$

hallaremos

$$x = 330$$

De lo cual se deduce que 1 litro de pólvora, produce 330 de gas á la temperatura de 0 grados y bajo la presion de 0,760 m. Si admitimos ahora que á la alta temperatura desarrollada por la combustion de la pólvora ocupe la mezcla un volúmen 3 veces mayor, se ve que un litro de pólvora podrá dar muy cerca de 1000 litros ó un métro cúbico de gas. Se comprenden desde luego los efectos balísticos que puede producir semejante mezcla.

§ 551. *Análisis de la pólvora.* Se seca á 100 en una corriente de aire seco un peso conocido de pólvora, cuya humedad tambien se determina. Se toma otro peso de pólvora, se lava y despues se evaporan las aguas de locion para obtener el nitro. El azufre se separa por medio de los sulfuros de carbono ó de potasio, y queda el carbon por resíduo.

CLORATO DE POTASA.

§ 552. Se obtiene esta sal haciendo pasar una corriente de cloro en esceso por una disolucion concentrada de potasa. La reaccion puede espresarse del modo siguiente:

$$6KO + 6Cl = 5KCl + KO,ClO^5.$$

Cristaliza en láminas exagonales de aspecto nacarado. No se altera por su esposicion al aire; es insoluble en alcool

100 partes de agua disuelven	3,33 á	0,° 0
» »	18,96 á	49, 0
» »	60,40 á	104, 78

Calentada se funde á una temperatura próxima á 400.° A otra mas elevada se descompone en cloruro de potasio, perclorato de potasa y oxígeno, Si la temperatura se eleva todavía mas, el perclorato se destruye á su vez produciendo oxígeno y cloruro de potasio. Estas descomposiciones pueden espresarse del modo siguiente:

1.ª Fase $2(ClO^5,KO) = KCl + ClO^7,KO + 40$

2.ª Fase $ClO^7KO = KCl \quad + 80$

Triturando en un mortero una mezcla de clorato de potasa y azufre detona en porciones. La detonacion es mas viva cuando se golpea la mezcla con un martillo sobre un yunque. Una mezcla de clorato de potasa y de sulfuro de antimonio detona con mucha mayor violencia si se golpea con un martillo colocándola envuelta en un papel.

Pocas son las aplicaciones del clorato de potasa. Se ha tratado de hacer entrar pequeñas cantidades de esta sal en la pólvora; pero ha habido que renunciar á esta idea porque le comunica la propiedad de ser quebradiza. Se emplea en los laboratorios para preparar el oxígeno. Por espacio de mucho tiempo se ha usado para la fabricacion de ciertos eslabones muy generalizados, y que estaban fundados en la accion recíproca del ácido sulfúrico y del clorato de potasa.

Se hace una pasta con 30 partes de clorato de potasa y agua de goma á la que se añaden 10 de flor de azufre y de benjuí en polvo y cinabrio ó índigo para dar color á la mezcla. Se moja la estremidad de cada pajuela en esta pasta y se deja secar. Mojándola en ácido sulfúrico, la pasta se inflama y la combustion se comunica á la pajuela.

Hoy dia se emplea para la fabricacion de las cerillas fosfóricas comunes. (V. § 129).

CARACTÉRES DE LAS SALES DE POTASA.

§ 553. Las sales de potasa se reconocen por los caracteres siguientes:

Forman con el ácido tártrico un precipitado blanco de bitartrato de potasa. Para que salga bien la esperiencia no se deben emplear disoluciones muy diluidas.

El ácido hidrofluosilícico produce en estas disoluciones un precipitado gelatinoso que no se hace sensible al principio.

Con el ácido perclórico se obtiene un precipitado blanco de perclorato de potasa.

Una disolucion concentrada de sulfato de alúmina forma con otra igual y concentrada de una sal de potasa un precipitado blanco cristalino, que es alumbre.

El cloruro de platino dá un precipitado amarillo que es una sal doble de platino y de potasa; este precipitado es insoluble en alcool.

Al soplete, las sales de potasa tiñen de color violado la estremidad de la llama esterior. Este color se encubre con el menor vestigio que haya de sales de sosa.

LECCION TRIGÉSIMASEGUNDA.

SODIO.

Estraccion y propiedades del sodio.—Oxidos de sodio.—Cloruro de sodio.—Descripcion sucinta de los diferentes procedimientos empleados para la estraccion del cloruro de sodio.—Carbonatos de sosa.—Sosa artificial.—Bicarbonato.—Sesquicarbonato de sosa.—Borato de sosa.—Silicatos de sosa.—Vidrios.—Vidrio para vasería.—Vidrio de vidrieras.—Vidrio de botellas —Cristal.—Strass.— Esmalte.—Desvitrificacion.—Recocido.—Alteraciones del vidrio.—Fosfato de sosa.—Sulfatos de sosa.—Azoato de sosa.—Caractéres de las sales de sosa.

SODIO.

§ 554. Es uno de los metales que nos ofrece la naturaleza con mas abundancia: en efecto, se encuentra ya en estado de silicato en ciertas rocas, ya en el de cloruro de sodio en el agua del mar, ya por último en masas considerables de este cloruro en ciertas localidades formando inmensos bancos: en este caso se le dá el nombre de *sal gemma*.

Los procedimientos para preparar el sodio son enteramente semejantes á los que hemos descrito en la leccion precedente para la estraccion del potasio; sin embargo, es mas difícil de producir en el cañon de fusil á causa de la menor volatilidad de su hidrato. Si se recurre al procedimiento de Brunner, no es necesario emplear el tartrato de sosa; se prepara la mezcla haciendo una disolucion de carbonato de sosa en la menor cantidad posible de agua y añadiendo un tercio poco mas ó menos de su volúmen de carbon vejetal finamente pulverizado, con lo que se hace una pasta bien homogénea que se pone á secar en seguida. Se añade á la mezcla cuando está bien seca cierta cantidad de carbon vejetal en trozos pequeños á fin de darle porosidad, y despues se introduce en la botella de hierro. Como que el sodio es mas volátil que el potasio, no se necesita elevar tanto la temperatura.

§ 555. Hace poco que M. Deville ha introducido una modificacion en el método de preparar el sodio, modificacion que permite obtener de un peso dado de carbonato de sosa mayor cantidad de metal. En vez de emplear la mezcla indicada anteriormente, emplea carbonato de sosa desecado, al que añade 45 por 100 de ulla en polvo fino.

La temperatura necesaria para la produccion del sodio no es tan elevada como pudiera creerse: asi es que una botella de mercurio puede servir para muchas veces, y no se altera de ningun modo en la operacion usando el polo

que recomiendan MM. Gay-Lussac y Thenard en su procedimiento para la preparacion del potasio. Como que el sodio destila con la misma facilidad que el potasio, puede emplearse el aparato de MM. Donny y Maresca, con la única modificacion de que en vez de estar abierto en toda su anchura, está casi enteramente cerrado no dejándole mas que una pequeña abertura para el desprendimiento de los gases producidos.

En la preparacion en grande del sodio es esencial emplear el carbon en ligero esceso y sobre todo añadirle una materia inerte para dividir la masa. Esta materia puede ser carbonato de cal.

La mezcla se hace en las proporciones siguientes:

Carbonato de sosa . . .	717
Carbon.	175
Carbonato de cal. . . .	108
	1000

Se toma el carbonato de sosa desecado, el carbon y la creta pulverizados; se hace una pasta seca con aceite y se calcina en una botella de mercurio cortada que sirve de crisol y la cual se tapa convenientemente. La materia gris y porosa que proviene de esta calcinacion se quebranta é introduce en el aparato y despues se calienta como en la preparacion del potasío. Empleando una mezcla de 1400 gr. de materia, pueden obtenerse 400 gr. de sodio en bruto. En la botella quedan por resíduo cal y carbon.

Como que el sódio se altera espuesto al aire y descompone el agua aun á temperaturas muy bajas, absorviendo su oxígeno, es menester conservarle lo mismo que el potasio, en frascos enteramente llenos de aceite de nafta, compuesto que no contiene mas que hidrógeno y carbon.

§ 556. El sodio se parece mucho al potasio por sus caractéres físicos. Es de un color blanco brillante, con lustre metálico, blando y muy maleable; puede cortarse con gran facilidad y el corte presenta un brillo metálico muy vivo que no tarda en alterarse en contacto del oxígeno del aire aunque con menos rapidez que el potasio. Se ablanda á 50°; á los 90° se liquida y en estado líquido puede vaciarse en contacto del aire sin esperimentar ninguna alteracion. Es sabido que en las mismas circunstancias el potasio se oxida con mucha rapidez. Hierve al calor rojo y se volatiliza á una temperatura menor que el potasio.

En contacto con el agua se oxida prontamente; pero la temperatura desarrollada no es suficiente para inflamar el hidrógeno que queda en libertad. Puede, no obstante, producirse esta inflamacion impidiendo que el glóbulo fundido se mueva en la superficie del agua; para lo cual basta colocarle sobre una solucion espesa de goma ó sobre dobleces de papel de estraza húmedo que tenga en su centro un agujero en el que se echa el agua.

La densidad del sodio, mayor que la del potasio, es igual á 0,972.

§ 557. Se conocen dos combinaciones del sodio con el oxígeno: ambas corresponden á las del potasio y se preparan del mismo modo; estando representadas así:

protóxido de sodio = NaO: peróxido = NaO^3.

El *hidrato de sosa* se obtiene lo mismo que el de potasa tratando el carbonato de sosa por la cal: y la terminacion de la operacion se reconoce por los mismos caractéres; la combinacion reducida á la forma sólida, por la evaporacion y fusion presenta el mismo aspecto que el hidrato de potasa. Este hidrato tiene, sin embargo, una propiedad que puede distinguirle del hidrato de potasa: espuesto al aire atrae la humedad y se vuelve delicuescente; pero en seguida absorbe el ácido carbónico del aire y pasa al estado de carbonato de sosa que se eflorece. La potasa en las mismas circunstancias queda siempre líquida, porque el carbonato de potasa que se produce es de suyo delicuescente.

§ 558. El sodio forma con el cloro, el bromo, el yodo, el cianógeno, etc., una série de combinaciones de las que solo una presen ta importancia, que es el cloruro de sodio.

CLORURO DE SODIO.

§ 559. El cloruro de sodio cristaliza en cubos como el de potasio. Es anhidro; los cristales son muy pequeños cuando se han formado en una disolucion caliente y mas voluminosos cuando se separan por evaporacion espontánea. Cristalizado en una disolucion enfriada á —12 grados, retiene agua de cristalizacion y afecta la forma de prismas; los cristales tienen entonces por fórmula:

$$NaCl+4HO.$$

Sometida á la accion del calor rojo, la sal decrepita primero y se funde en seguida sin descomponerse.

La solubilidad de esta sal en el agua aumenta débilmente con la temperatura. Su curva de solubilidad se representa por una línea recta muy poco inclinada sobre el eje de las temperaturas.

100 partes de agua disuelven		35,8 de sal á		13,°0
»	»	35,9	»	16,0
»	»	37,1	»	59,9
»	»	40,4	»	109,0

El cloruro de sodio no se altera espuesto al aire en las circunstancias ordinarias; pero es delicuescente cuando el higrómetro marca mas de 86 grados. La sal del comercio casi siempre es húmeda, lo que proviene de contener cloruro de magnesio, y un poco de cloruro de calcio, sales muy delicuescentes.

§ 560. El cloruro de sodio existe en gran abundancia en la naturaleza: se saca de las aguas del mar, y por este orígen se le ha denominado *sal marina.* Se encuentra tambien en el seno de la tierra formando masas considerables conocidas con el nombre de *sal gemma:*

El agua del mar contiene por término medio:

Cloruro de sodio.	2,50
Cloruro de magnesio. . . .	0,35
Sulfato de magnesia. . . .	0,58
Carbonatos de cal y magnesia.	0,02
Sulfato de cal	0,01
Agua	96,54
	100,00

Contiene además débiles proporciones de bromuros y yoduros.

Se emplean dos procedimientos distintos para estraer el cloruro de sodio de las aguas del mar. El primero consiste en someterlas á la evaporacion espontánea; el segundo, que solo se usa en las regiones septentrionales, se reduce á abandonarlas á una temperatura baja que separa una parte del agua en estado de hielo y deja una disolucion suficientemente concentrada para poderla evaporar ventajosamente al fuego.

No describiremos aqui mas que el primer procedimiento que es el que mas se usa en Francia en las costas del Océano y del Mediterráneo.

§ 561. Se hace llegar el agua del mar, ya por medio de pendientes, ya aprovechando las mareas, á unos grandes estanques llamados *lagunas saladas,* practicadas socavando el terreno, y revestidas de greda ó arcilla para que sean impermeables. Estos estanques muy poco profundos están divididos en compartimientos muy pequeños que comunican unos con otros, y dispuestos de modo que permitan correr al líquido muy lentamente por medio de un declive conve-

nientemente dispuesto y desaguar en estanques mas pequeños donde se efectúa la evaporacion de un modo bastante rápido. Estas aguas, que al concentrarse han dejado depositar una parte de las sales insolubles que contenian, van á parar á un depósito de donde se estraen por medio de bombas para conducirlas á nuevos estanques de evaporacion en que dejan depositar la sal marina. La operacion se continúa por espacio de muchos meses durante el buen tiempo.

La sal obtenida se reune en montones para que escurra, en cuyo estado queda suficientemente pura para circular en el comercio. Contiene, sin embargo, sustancias estrañas, unas solubles y otras insolubles.

Las aguas de que se deposita el cloruro de sódio y que se designan con el nombre de *aguas madres de las lagunas saladas*, contienen muchos productos útiles, cuya estraccion presenta bastante interés.

Sometidas á la evaporacion dejan depositar primero una mezcla de cloruro de sódio y de sulfato de magnesia, despues un sulfato doble de potasa y de magnesia, un cloruro doble de potasio y magnesio y finalmente cloruro de magnesio.

Tratando el primer depósito convenientemente se podria separar con facilidad el sulfato de magnesia; pero es preferible disolver esta mezcla en agua cargada de sal marina y esponer la disolucion á la temperatura mas baja posible. Siendo el sulfato de sosa, la menos soluble de todas las sales que pueden formarse á esta temperatura, sobre todo en presencia del cloruro de sódio, resulta una doble descomposicion que dá orígen á esta sal, mientras que queda cloruro de magnesio en las aguas madres. Pero como el sulfato de sosa es mucho mas soluble en agua cargada de cloruro de magnesio que en agua pura y esta solubilidad aumenta notablemente con la temperatura, es evidente que si se dejase de nuevo calentar el líquido, la mayor parte del sulfato de sosa depositado se volveria á disolver. Por el contrario, siendo el sulfato de sosa menos soluble en agua cargada de cloruro de sodio que en agua pura, se concibe bien cuán importante es añadir á la mezcla primitiva de cloruro de sodio y sulfato de magnesia un esceso de sal marina, á fin de convertir la mayor parte de esta sal en sulfato de sosa.

Esto supuesto, el sulfato de sosa del agua madre de las lagunas saladas se estraerá conduciéndola á estanques engredados y utilizando los frios del invierno para producir la descomposicion. Cuando se ha formado el depósito de sulfato de sosa, se aparta, se deja escurrir y se seca en hornos de reverbero. Entonces se utiliza, ya para la fabricacion del vidrio, ya para la de la sosa artificial.

La mezcla salina de que se ha separado el sulfato de sosa deja depositar bien pronto un sulfato doble de potasa y de magnesia. El fraccionamiento de esta sal en sulfato de potasa y sulfato de magnesia no es fácil de realizar en grande, pero puede emplearse con ventaja, ya para preparar el alumbre, ya para obtener el carbonato de potasa, empleando un método fundado en el que describiremos despues para la preparacion de la sosa artificial.

§ 562. La sal gemma forma en la tierra masas mas ó menos considerables. Algunas veces está pura y su esplotacion se hace como la de la ulla; no hay mas que reducirla á polvo en molinos para introducirla en el comercio. Las minas mas notables son las de Wieliczka en Polonia y de Cardona en España. En Wieliczka hay una especie de sal gemma que al disolverse en agua produce decrepitaciones debidas al desprendimiento de una pequeña cantidad de gas contenido en la sal, bajo una fuerte presion, y cuando por efecto de la disolucion la capa salina que cierra la cavidad en que está el gas contenido, se ha adelgazado suficientemente, se rompe produciendo ese ruido. El gas que se desprende es hidrógeno protocarbonado.

Cuando el banco de sal gemma es impuro, se estrae por disolucion en el mismo seno de la mina. Para ello sondan hasta el centro de la masa; y en el

agujero de sonda sumerjen tubos unidos á rosca cuya estremidad en contacto con la sal, termina en una bomba de irrigacion: en estos tubos entran los conductos de una bomba aspirante. Las sondas se practican á la inmediacion de un manantial cuya agua pueda llegar fácilmente á un estanque practicado cerca de ellas: luego que ha entrado, y ha permanecido bastante tiempo para estar suficientemente saturada, se saca con la bomba para evaporarla en seguida. Las aguas saladas son casi puras y contienen 27 por 100 de sal cuando están completamente saturadas.

§ 563. En algunos parajes hay manantiales de agua salada; pero estas disoluciones están generalmente poco concentradas para que ofrezca ventaja su evaporacion al fuego.

Para sacar la sal de estas aguas con economía, se construyen grandes armazones de madera cuyos huecos se llenan con haces de espinos.

Encima hay un depósito desde donde corriendo el líquido por entre los haces, se divide abandonando por esta evaporacion rápida una parte de su agua. Se repite así la operacion cuatro ó cinco veces, haciendo subir al líquido por medio de una bomba al depósito superior, despues de lo cual queda suficientemente concentrado para evaporarle al fuego. La rápida concentracion del líquido depende, pues, del estado de la atmósfera, por lo que debe disponerse de manera que una de las caras mas grandes de la armazon quede espuesta á la accion del viento que reine con mas frecuencia en aquel paraje.

§ 564. Disolviéndose el cloruro de sódio en un peso de agua cuádruplo del suyo determina un descenso de temperatura bastante sensible. La disolucion de 1 parte de sal en 4 de agua produce un enfriamiento de 1°9: en las mismas circunstancias, el cloruro de potasio produce un frio de —11°,4. Partiendo de este hecho, Gay Lussac ha propuesto el método siguiente para hacer la análisis aproximada de una mezcla de cloruro de sodio y de cloruro de potasio.

Para esto se pesan 400 gr. de agua y 100 de la mezcla que se analiza. Se anota la temperatura del agua, despues se disuelve rápidamente la mezcla salina y se observa la temperatura de la disolucion: la diferencia entre ambas temperaturas indica el descenso producido.

Esto supuesto, sea x el peso del cloruro de potasio, 100—x será el peso del cloruro de sodio. Sea tambien δ el descenso de temperatura total ó la suma de los frios producidos por la disolucion de cada uno de los cloruros. Se obtendrá el valor de x resolviendo la ecuacion

$$\frac{x \times 11{,}4,}{100} + \frac{(100-x)\ 1°{,}9}{100} = \delta$$

Este método de análisis dá los resultados con error de 0,01 poco mas ó menos.

§ 565. El sodio forma con el bromo, el yodo y el azufre combinaciones bastante numerosas que corresponden exactamente á las de potasio.

CARBONATOS DE SOSA.

§ 566. El *carbonato néutro de sosa* puede obtenerse por varios procedimientos. Por mucho tiempo se ha empleado un método de preparacion que consiste en lixiviar las cenizas de ciertos vejetales que crecen en las orillas del mar, los cuales contienen sales de sosa formadas por ácidos orgánicos y dejan una ceniza en que hay una proporcion mas ó menos notable de carbonato.

Estas plantas marinas están lejos de producir todas una ceniza igualmente rica en carbonato de sosa; así, mientras que la barrilla que crece en abundancia en las costas de España deja una ceniza muy rica en carbonato de sosa, los va-

rechs de las costas de Normandía no dan mas que proporciones muy ínfimas de ella. Por esta razon, durante el bloqueo continental, se trató de hallar el medio de producir esta sustancia artificialmente y de un modo económico.

El procedimiento ideado en esta época, que todavía se emplea, es el debido á M. Leblanc: está fundado en la transformacion del cloruro de sodio en sulfato de sosa y en la conversion ulterior de esta sal en carbonato. Si se calienta sulfato de sosa con carbonato de cal se produce á una alta temperatura carbonato de sosa y sulfato de cal; pero tratando la masa con agua se verifica la reaccion inversa y bien pronto vuelve á formarse sulfato de sosa y carbonato de cal. Puede obviarse este inconveniente añadiendo á la mezcla una cantidad conveniente de carbon, en cuyo caso se dá orígen á carbonato de sosa y á un oxi-sulfuro de calcio insoluble en agua é inatacable por este líquido á la temperatura ordinaria. La reaccion puede esplicarse del modo siguiente:

$$2(SO^3,NaO)+3(CO^2,CaO)+9C=2(CO^2,NaO)+(2CaS,CaO)+10CO^2.$$

Es muy importante emplear un esceso de creta en esta reaccion; de otro modo no se produciria mas que sulfuro de calcio, sustancia soluble en agua, que obrando sobre el carbonato de sosa, volveria á formar carbonato de cal produciendo una cantidad proporcional de sulfuro de sodio.

Las mejores proporciones para obtener el carbonato de sosa son las siguientes: se hace una mezcla de

Sulfato de sosa anhidro. .	1000 partes.
Carbonato de cal. . . .	1040
Carbon en polvo. . . .	530

y se pone en el suelo de un horno de reverbero, calentándola hasta el rojo; cuando la masa se presenta pastosa, se agita con un hurgon. Se desprende óxido de carbono que arde en la superficie y cuando cesa la combustion del gas, lo que se reconoce en que desaparecen las pequeñas llamaradas azules que se desprenden de la masa, se saca del horno la materia y despues de completamente fria se pulveriza entre piedras y se trata con agua fria que solo disuelve el carbonato de sosa.

Las aguas procedentes de esta lixiviacion se evaporan en seguida y dejan la sal cristalizada, que presenta la composicion siguiente:

$$CO^2,NaO+10HO.$$

En contacto del aire se eflorece prontamente; calentada, esperimenta primero la fusion acuosa, despues se deseca y se funde á una temperatura roja.

§ 567. El *bicarbonato de sosa* se prepara haciendo llegar una corriente de ácido carbónico á unas cajas de madera que contengan carbonato de sosa cristalizado. Los cristales pierden parte de su agua de cristalizacion, absorven el ácido carbónico y se transforman en masas blancas y porosas. Para esta preparacion se utiliza el ácido carbónico que se desprende en la fermentacion de los vinos. El bicarbonato de sosa existe en gran cantidad en las aguas de Vichy. Se emplea en medicina para la preparacion de las pastillas digestivas de D'Arcet.

Esta sal cristalizada tiene por fórmula:

$$2CO^2,NaO+HO.$$

Por la accion del calor pierde la mitad de su ácido y vuelve al estado de carbonato néutro.

§ 568. El *sesquicarbonato de sosa*, mas conocido generalmente con el nombre de *natron*, se encuentra en la India, en América y particularmente en algunos lagos del Egipto, en la superficie del terreno, donde forma masas cristalinas eflorecidas que algunas veces presentan mucha dureza. Está admitido que la formacion de esta sal es debida á la accion prolongada del cloruro de sodio sobre el carbonato de cal.

BORATO DE SOSA.

§ 569. El borato de sosa conocido antiguamente con el nombre de *borax ó tinkal* se encuentra en diversas partes del globo, tales son ciertos lagos de la India, y las minas de Viquintizoa y de Escapa en el Perú. En estado natural no es puro, sus cristales presentan generalmente cierto color amarillo ó verdoso que es debido á la presencia de una materia grasa. En este estado se le dá el nombre de *tinkal* ó *borax bruto*. Se purifica reduciéndole á polvo fino, lixiviándole con una solucion de sosa que marque 5° en el areómetro de Beaumé, ó agitándole con cal apagada. De esta manera se separa la materia grasa que forma un jabon sea con la sosa ó con la cal.

Despues de esta primera operacion se disuelve el borax en agua caliente: se añade á la disolucion 12 por 100 de carbonato de sosa, se concentra el líquido hasta que marque 20° B., y se pone en conos inversos forrados de plomo, en los que enfriados lentamente se obtienen cristales voluminosos muy limpios é incoloros.

En el dia la mayor parte del borax que se consume en Francia se prepara directamente combinando el ácido bórico de los lagos de la Toscana con la sosa artificial.

Cien quilógramos de ácido bórico de Toscana producen 140 de borax comercial.

§ 570. El borato de sosa tiene un débil sabor alcalino, enverdece ligeramente el jarabe de violetas; espuesto al aire se eflorece su superficie. Sometido á la accion del calor esperimenta la fusion acuosa, se hincha, se deseca y se funde á la temperatura del rojo. La materia fundida dá por enfriamiento una masa incolora y trasparente cuya densidad es 2,36.

A una alta temperatura facilita la fusion de los óxidos metálicos y los vitrifica en su mayor parte, tomando colores que son particulares á los óxidos empleados. Asi es, que el óxido de manganeso le tiñe de color violado; el de hierro, verde botella; el de cromo, verde esmeralda; el de cobalto, azul; etc. Frecuentemente se emplean estos caractéres en la análisis para reconocer la presencia de ciertos óxidos metálicos. Para ello se encorva la estremidad de un alambre de platino formando un gancho, el cual se moja y se mete en polvo de borax. Cuando se le ha adherido un poco de esta sustancia se espone al dardo del soplete; bien pronto se funde el borax y toma la forma de un glóbulo ó perla que queda suspendido en la curvatura del gancho. Sumerjiendo este glóbulo en el líquido ó en la materia en polvo que contiene el óxido que se va á reconocer y despues haciendo actuar otra vez el soplete, toma la perla un color que dá á conocer la naturaleza del óxido.

El borax que se deposita de una disolucion á la temperatura ordinaria cristaliza en prismas y retiene 10 equivalentes de agua; si la temperatura de la disolucion es superior á 60°, los cristales que se separan afectan entonces la forma octaédrica y no contienen mas que 5 equivalentes de agua.

La densidad del borax octaédrico es mayor que la del borax prismático, como tambien la dureza de sus cristales.

§ 571. El borax se emplea en las artes para las soldaduras metálicas. Para ello se pone en polvo con la soldadura sobre las piezas que hay que soldar y se calienta al rojo, á cuya temperatura el borax fundido cubre el metal, disuelve el óxido formado evitando que se forme de nuevo, y permite asi que se fije la soldadura.

En el comercio, donde se consumen muchísimas cantidades de borax, hay que ensayarle para conocer su valor. El procedimiento que se emplea está fundado en el que hemos descrito para el ensayo de las potasas del comercio.

SILICATOS DE SOSA.

§ 572. La sílice forma con la sosa multitud de combinaciones, cuyas propiedades varían de un modo muy notable, segun las proporciones de materias empleadas. Los silicatos simples formados por la sosa y la potasa no ofrecen el mayor interés: mas no sucede lo mismo con los compuestos que forman estas sustancias con los silicatos térreos, compuestos que gozan de propiedades muy especiales y que se designan con el nombre de *vidrios*.

En efecto, en las artes se dá el nombre de *vidrio* á combinaciones en que la sílice está unida con muchas bases alcalinas y térreas formando una masa trasparente, blanda á una temperatura elevada, que se puede fácilmente modelar soplándola y que es susceptible de teñirse de diversos colores por la influencia de ciertos óxidos metálicos. Estos silicatos son sólidos á la temperatura ordinaria é insolubles en agua.

Los silicatos simples no pueden servir para formar vidrios; porque los de base de álcali, potasa ó sosa, exijirian demasiada proporcion de sílice para no poder ser atacados por el agua, y en este caso la materia no entraria en fusion sino á un fuego violentísimo de forja. Los térreos, aunque efectivamente son inatacables por el agua, exijen para fundirse temperaturas elevadas, y además tienen el inconveniente de presentar cierta tendencia á la cristalizacion.

Por el contrario, asociando los silicatos térreos á los alcalinos, se obtienen compuestos cuyo punto de fusion es frecuentemente inferior al del silicato mas fusible, y que además carecen de la propiedad de cristalizar. Combinando los silicatos alcalinos con los térreos se pueden obtener productos bastante fusibles para poderlos trabajar á soplo y que contienen suficiente sílice para resistir, no solo la accion del agua, sino la de los ácidos.

Los vidrios pueden dividirse en tres clases muy distintas, á saber:

1.° Los vidrios incoloros ordinarios de base de cal y potasa ó sosa.

2.° Los vidrios de color comunes, ó vidrios de botellas, de base de cal, de óxido de hierro, de alúmina, de potasa ó sosa.

3.° El cristal, que no difiere del vidrio incoloro comun mas que en estar reemplazada la cal por el óxido de plomo.

VIDRIOS INCOLOROS.

§ 573. Estos vidrios son indiferentemente de base de potasa y de cal ó de sosa y de cal. En general, se dá preferencia á una ú otra base segun su valor comercial en el punto en que está establecida la fabricacion; pero los productos no tienen las mismas cualidades cuando se los prepara con la potasa ó con la sosa. Esta última dá vidrios mas fusibles y mas fáciles de trabajar; pero que siempre tienen un tinte verdoso muy pronunciado que se hace mas perceptible examinándolos en grandes masas; v. g., mirando de canto un vidrio.

En Bohemia se fabrican muy hermosos vidrios blancos de base de potasa y de cal, y para ello ponen el mayor cuidado en la eleccion y pureza de las diferentes sustancias que deben servir para la fabricacion. Se emplea con este objeto el carbonato de potasa refinado y la cal obtenida por la calcinacion de una caliza muy pura. En cuanto á la sílice utilizan el cuarzo hialino que abunda allí en forma de cantos rodados. Los vidrios que se obtienen son notables por su ligereza, trasparencia é inalterabilidad.

Las proporciones de sílice y de base varían segun los usos á que se quiere aplicar el vidrio. En la fabricacion de vasos, la relacion del oxígeno de la sílice es á la de las bases :: 4 : 1 : Si el vidrio debe ser muy fusible como para la fabricacion de espejos, la relacion es 1 : 1. La proporcion de sílice aumenta

segun que se quieren obtener vidrios mas duros y poco fusibles; como los que de que fabrican los tubos usados en química para las análisis orgánicas.

En Francia en la fabricacion del vidrio blanco de primera calidad se emplea arena cuarzosa blanca, sosa preparada artificialmente y cal viva en polvo. La proporcion del oxígeno del ácido silícico es á la de las bases reunidas como 4 : 1.

Estas proporciones pueden variar segun que quieran obtenerse vidrios mas ó menos fusibles.

En la fabricacion de los vidrios de calidad inferior se reemplaza el carbonato de sosa con el sulfato, al que se añade una pequeña cantidad de carbon en la proporcion de 1 parte para 12 á 14 de sulfato de sosa. El carbon en este caso hace que se efectúe la descomposicion á una temperatura menor.

§ 574. Sea cualquiera la naturaleza del vidrio que se trate de fabricar se procede del modo siguiente. Despues de bien mezcladas las materias se calcinan en un horno, cuya calcinacion que se llama *frita*, tiene por objeto producir un principio de combinacion; se introducen en seguida en un crisol convenientemente colocado en medio del horno y cuya temperatura se eleva hasta el rojo vivo. Se calienta fuertemente la materia fundida de modo que quede bien líquida y permita salir á la superficie las burbujas de aire contenidas en la masa, al mismo tiempo que las sustancias estrañas que hay en las materias empleadas. Estas materias se quitan con un cazo de hierro, y cuando el vidrio está suficientemente limpio se hace descender la temperatura hasta que la masa presente una consistencia pastosa, en cuyo estado puede emplearse para hacer los objetos que se quieran. Frecuentemente se añade á la mezcla de las materias que sirven para fabricar el vidrio una pequeña cantidad de ácido arsenioso. Esta sustancia, que se volatiliza completamente mientras se trabaja el vidrio y que por lo tanto produce una agitacion contínua en la masa, sirve para dar homogeneidad á la mezcla fundida y facilita asi el refinado del vidrio.

El trabajo del vidrio puede ejecutarse por medio de dos distintos procedimientos: uno es el *soplado* y otro el *vaciado*. Si se trata, por ejemplo, de hacer vidrios planos, el obrero empieza por tomar con el estremo de su caña, que asi se llama un largo tubo de hierro abierto por ambos lados, cierta cantidad de vidrio, la cual vá soplando teniendo cuidado de darla vueltas sin cesar. Despues vuelve á sumerjirla en el crisol para tomar otra nueva porcion de vidrio que sopla sin dejar de voltearla como antes, á fin de obtener una bola de unos 3 á 4 decímetros de diámetro. Cuando la pieza ha adquirido estas dimensiones, tan pronto levanta la caña rápidamente por encima de su cabeza soplando al mismo tiempo, tan pronto la baja imprimiéndole un movimiento de balanceo. Es de absoluta necesidad que tenga la pieza que trabaja en un movimiento conveniente para conservar su forma circular é impedir que se deforme aplastándose. Rara vez puede terminarla de un golpe, sino que necesita volverla á calentar, lo que es preciso hacer con inteligencia para impedir la desvitrificacion. Terminada la operacion del soplado, y reducida la pieza á un cilindro aovado por los estremos, el obrero calienta uno de ellos de modo que se ablande, y soplando con fuerza por el otro hace una abertura. Para separar las dos estremidades de la pieza y que resulte el cilindro perfecto, toma del crisol una gota de vidrio fundido que estira en forma de hilo y la arrolla á los dos estremos, en cuyo caso se separan estos con limpieza. No hay ya mas que abrir este cilindro por una de sus aristas y estenderle, calentándole suficientemente para obtener placas de vidrio de bastante estension, que despues se cortan segun las dimensiones que convengan.

Si se trata de fabricar un espejo se vierte el vidrio fundido sobre una mesa de bronce bien nivelada y despues se pasa un rodillo de modo que ambas caras queden bien paralelas. El vidrio, despues de frio, se recuece para

que pueda resistir á los cambios de temperatura, y por último se pulimenta.

VIDRIO DE BOTELLAS.

§ 575. Las materias que se emplean en la fabricacion de botellas son generalmente de poco valor y no se necesita que sean escojidas como para la fabricacion del vidrio blanco.

El vidrio de botellas es menos rico en sílice. El oxígeno del ácido silícico es doble ó triple del de las bases reunidas.

Vamos á dar á conocer la composicion de una mezcla que se emplea para esta fabricacion:

Arena ocrácea	100
Sosa de varech	40 á 60
Cenizas sin lixiviar. . .	30 á 40
Cenizas lixiviadas . . .	150 á 180
Arcilla ocrácea	80 á 100
Retal	100 á 150

Se dá el nombre de *retal* á pedazos de botellas ó de cualquier otro vidrio.

Generalmente se dá color á las botellas con protóxido de hierro, algunas veces con una mezcla de sesquióxido de hierro y manganeso.

Las botellas se obtienen por medio del soplado. Para ello, el obrero coje con el estremo de su caña cierta cantidad de vidrio pastoso y sopla progresivamente para que se vaya hinchando y tome la figura de una pera; despues vuelve á poner la pieza en el horno para recalentarla. Cuando se ha ablandado convenientemente, la sopla por segunda vez introduciéndola en un molde cónico de bronce que le dá la forma y dimensiones convenientes. Cuando la botella está bien formada, el soplador la saca del molde y apoyando uno de los ángulos de un pequeño instrumentito rectangular de palastro en el centro de la base de la botella sin dejar de darla vueltas con la caña, forma el culo de la misma.

Preparada asi la botella, el obrero la dá la vuelta, la coje con su caña por el fondo, saca del crisol un poco de vidrio, le estira y le rodea á la estremidad del cuello formando el gollete.

CRISTAL.

§ 576. El cristal es un silicato doble de potasa y de óxido de plomo. La relacion del oxígeno de las bases es á la del ácido silícico como 1 á 7 ó como 1 á 9: cuando la proporcion de óxido de plomo es mas elevada, el cristal tiene mayor densidad y goza de un poder refringente y dispersivo mas considerable.

Debe tenerse mucho cuidado en la preparacion de la mezcla; para lo cual es menester que todas las sustancias estén bien puras.

Las proporciones que mas generalmente se emplean son:

Arena pura	300 partes.
Minio	200
Carbonato de potasa purificado. .	100

Se fabrican tambien otras dos variedades de vidrio con destino á los instrumentos de óptica: estos vidrios llevan el nombre de *crown-glass* y de *flint-glass*. El primero es un vidrio comun de base de cal, el segundo es un verdadero cristal. Es muy importante que estos vidrios sean incoloros y perfectamente homogéneos.

§ 477. Para la fabricacion del cristal se emplea arena muy fina y muy pura. El carbonato de potasa se refina tambien préviamente. Por último no puede emplearse litargirio, que contiene siempre partículas de plomo, y ade-

más, aunque este óxido fuese químicamente puro, deberia evitarse el usarle, porque puede reducirse parcialmente por los gases carburados ó el polvo de carbon que podria caer en el crisol. El minio evita todos estos inconvenientes, porque por una parte no contiene plomo metálico, y por otra, su esceso de oxígeno quemaría las sustancias reductrices que cayesen en el crisol. Además, deben emplearse *crisoles cubiertos* ó de *mufla*, cuya abertura se coloca en frente de la boca del horno.

El *strass* es una variedad de cristal teñido por diversos óxidos metálicos, con el que imitan las piedras preciosas artificiales y cuya preparacion exije el mayor cuidado.

La fabricacion de estas piedras preciosas artificiales ha adquirido en Francia un alto grado de perfeccion. La imitacion es por lo comun tan perfecta, que aun por la dureza pudieran confundirse con las piedras naturales.

Añadiendo al cristal ciertos óxidos, y especialmente el ácido estáñico, se vuelve opaco: entonces se obtiene lo que se llama *esmalte;* é introduciendo en esta pasta óxidos convenientes, resultan los *esmaltes de color*.

§ 578. Los vidrios de muchas bases pueden esperimentar diversas alteraciones cuando están fundidos y se enfrian lentamente. La sílice se divide entonces entre las bases y forma compuestos definidos que cristalizan; las propiedades del vidrio se hallan en este caso completamente modificadas.

Esto se observa en toda clase de vidrios, pero mas particularmente en los de bases térreas, lo cual esplica la razon del cuidado que tienen los obreros cuando hacen botellas, de no recalentar muchas veces la masa del vidrio que quieren modelar.

Este fenómeno, cuyo descubrimiento se debe á M. Reaumur, se conoce con el nombre de *desvitrificacion* del vidrio. En estos últimos años se han hecho algunas tentativas para utilizar esta curiosa propiedad en la fabricacion de objetos capaces de reemplazar á la porcelana. Para ello basta calentar en medio de una masa de arena el objeto, lleno préviamente de la misma para evitar su deformacion.

La desvitrificacion del vidrio puede verificarse muchas veces sin pérdida de peso; la análisis ha demostrado que en otros casos, por el contrario, el vidrio desvitrificado contiene una proporcion menor de potasa ó sosa.

Los cambios químicos que se observan en la desvitrificacion del vidrio de botellas consisten, pues:

1.° En la pérdida de una parte de la potasa ó sosa.

2.° En la formacion de uno ó muchos silicatos definidos susceptibles de cristalizar.

En resúmen, la desvitrificacion es una cristalizacion del vidrio debida á la formacion de compuestos definidos infusibles á la temperatura existente en el momento de la desvitrificacion. Unas veces se obtiene esta infusibilidad por la volatilizacion de una parte de la base alcalina, otras por un simple fraccionamiento, pasando aquella entonces á la porcion del vidrio que conserva el estado vítreo.

La análisis siguiente, hecha con un vidrio, parte desvitrificado, prueba que este fenómeno debe referirse á la primera causa.

	VIDRIO TRASPARENTE.	EL MISMO DESVITRIFICADO.
Sílice.	64,7	68,2
Alúmina	3,5	4,9
Cal.	12,0	12,0
Sosa	19,8	14,9
	100,0	100,0

§ 579. Cuando se calienta el vidrio hasta el punto de ablandarse y se le enfria repentinamente, se vuelve muy quebradizo. Esta propiedad se observa sobre todo en las *lágrimas batávicas.*

Se llaman asi unas gotas de vidrio en forma de lágrimas que se obtienen dejando caer en agua fria gotas de vidrio líquido, con lo que se alargan formando una cola delgada que es lo primero que se enfria. Se concibe fácilmente que habiéndose enfriado la materia bruscamente en su superficie mientras que por su parte inferior tiene todavía una temperatura considerable, conserve poco mas ó menos el volúmen que ocupaba en estado líquido; de donde se deduce que cada molécula del vidrio que constituye la lágrima se halla con respecto á las partículas de la superficie en una posicion completamente anormal. Si se destruye esta resistencia que sostiene á las moléculas, rompiendo la lágrima por cualquiera de sus puntos, por ejemplo, por la punta, toda la masa obedeciendo á este movimiento estalla con ruido reduciéndose á polvo.

El mismo fenómeno se observa con los tubos de vidrio en forma de matráz de paredes muy gruesas enfriados bruscamente, y conocidos con el nombre de *redoma filosófica.* Dejando caer en su fondo un cuerpo duro, una bola, por ejemplo, se rompe en pedazos menudísimos.

§ 580. Cuando el vidrio se ha enfriado gradualmente es capaz de resistir golpes bastante fuertes y variaciones repentinas de temperatura.

Se acaba de ver que cuando se ha enfriado el vidrio bruscamente adquiere un estado particular que le hace muy quebradizo. Esta propiedad se le quita por una operacion que se llama *recocido* y que consiste en calentar los objetos fabricados hasta una temperatura próxima al rojo, evitando empero que se ablanden y dejándolos enfriar muy lentamente. Entonces pueden soportar todas las variaciones de temperatura sin romperse.

§ 581. Calentando el vidrio hasta que se ablande y arrollándole á una rueda que jire con bastante velocidad, pueden obtenerse hilos sumamente finos y ductiles.

El vidrio hilado es tan flexible como la seda; puede devanarse lo mismo que el hilo comun y emplearse en adornos.

La densidad del vidrio guarda relacion con su composicion: los vidrios alcalino-calizos son mas lijeros, despues les siguen los de botellas y por último los vidrios plomizos.

El oxígeno y el aire no tienen accion sobre el vidrio ni en frio ni en caliente, con tal que estén bien secos.

Los cuerpos desoxigenantes obran con mucha energía sobre los vidrios de plomo.

El agua no obra sobre todos los vidrios, pero tiende á descomponer un gran número de ellos en silicato alcalino soluble y en silicato alcalino térreo insoluble; produce, pues, un fraccionamiento semejante al que ocasiona la desvitrificacion.

Los vidrios espuestos al contacto del aire húmedo se alteran perdiendo una parte de su álcali, y su superficie se cubre de una película compuesta de escamitas muy delgadas parecidas al nácar.

El ácido fluorídrico ataca rápidamente al vidrio, propiedad que se utiliza para analizarle.

§ 582. Puede reemplazarse en el vidrio ordinario la cal por la barita: y como la sustitucion de esta base dá una densidad mayor al vidrio, entonces tiende este á aproximarse al cristal, bajo este punto de vista.

En estos últimos años se ha preparado una especie de cristal reemplazando el óxido de plomo por el de zinc. Los productos resultantes de esta sustitucion son tan trasparentes ccomo el cristal, y como por una parte el precio del óxi-

do de zinc es menor que el del óxido de plomo, y por otra parte el peso de su equivalente es tambien menor, puede esperarse que en lo sucesivo esta sustitucion presente ventajas reales. La esperiencia es quien podrá fijar este punto.

§ 583. Generalmente los vidrios se utilizan dejándolos incoloros; algunas veces, por el contrario, se ejecutan sobre su superficie dibujos de colores ó bien se tiñen uniformemente en toda su masa. Pueden emplearse dos procedimientos distintos para teñir los vidrios; uno consiste en aplicar la materia colorante sobre su superficie como sobre una tela y resulta una verdadera pintura; otro se reduce á incorporarla con el mismo vidrio cuando está fundido, y entonces es propiamente un tinte.

Cuando quieren obtenerse vidrios de colores claros con óxidos que tengan un gran poder colorante, se emplea el siguiente artificio. El obrero coje con la estremidad de su caña cierta masa de vidrio incoloro, y cuando ha adquirido una conveniente consistencia la sumerje en una vasija que contenga vidrio de color y fija asi una capa mas ó menos espesa; en seguida dá á la materia, por medio del soplado, la forma de un cilindro que despues se estiende segun hemos indicado § 574. A estos vidrios se les dá el nombre de *vidrios dobles.*

Tambien puede adornarse el vidrio trazando sobre él, á pincel, dibujos con materias colorantes.

SULFATOS DE SOSA.

§ 584. La sosa forma con el ácido sulfúrico dos combinaciones bien definidas que son el sulfato y el bisulfato de sosa.

El *sulfato néutro de sosa* conocido por los antiguos químicos con el nombre de *sal de Glaubero* y *sal admirable*, es incoloro: su sabor es primero salado y despues amargo. Cristaliza en prismas de seis caras muy trasparentes. Su solubilidad aumenta con la temperatura hasta 33 grados; desde este punto disminuye hasta 103.

La cristalizacion del sulfato de sosa presenta una particularidad muy notable. Si despues de haber hecho una disolucion, saturada en caliente, de sulfato de sosa en agua se cubre con una capa de aceite que la preserve del contacto del aire y se abandona hasta que se enfrie sin agitarla, se observa que no se produce ninguna señal de cristalizacion; pero tocando la disolucion con una punta cualquiera que atraviese la capa de aceite, cristaliza al momento cuajándose en una masa.

Este fenómeno es todavía mas notable operando del siguiente modo. Se introduce una disolucion de sulfato de sosa saturado en caliente en un tubo de vidrio tapado, y cuya parte superior se estira en forma de embudo: se hace hervir la disolucion de modo que se desaloje todo el aire contenido en el tubo, despues de lo cual se cierra herméticamente fundiéndole á la lámpara. Cuando la disolucion está fria, se observa que no se produce la cristalizacion y que puede agitarse el tubo en todos sentidos sin determinarla; si se rompe la punta adelgazada del tubo de modo que pueda entrar el aire bruscamente, la disolucion se cuaja en una masa cristalizada al mismo tiempo que se produce un desprendimiento de calor apreciable. Este desprendimiento de calor se observa siempre que un cuerpo pasa del estado líquido al sólido.

El sulfato de sosa espuesto al aire se eflorece perdiendo una parte de su agua de cristalizacion y reduciéndose á un polvo blanco.

El sulfato de sosa existe en pequeña cantidad en las aguas del mar; pero la mayor parte del que se consume en Francia se obtiene descomponiendo la sal marina por medio del ácido sulfúrico.

El sulfato de sosa cristalizado tiene por fórmula:

$$SO^3,NaO+10HO.$$

§ 585. El *bisulfato de sosa* se parece mucho al bisulfato de potasa. Se obtiene añadiendo á una disolucion de sulfato de sosa una cantidad de ácido sulfúrico igual á la que contiene. Los cristales que se depositan tienen por fórmula:

$$2SO^3.NAO+3HO.$$

Si se considera esta combinacion como formada de una mezcla de sulfato de sosa y agua, puede escribirse la fórmula del modo siguiente:

$$SO^3,NaO,HO+SO^3.2HO.$$

Esta sal cristaliza en agujitas. Espuestas convenientemente al calor pueden perder tres equivalentes de agua y se obtiene asi un sulfato anhidro que á una temperatura mas elevada puede descomponerse dando sulfato néutro y ácido sulfúrico anhidro (§ 175).

HIPOSULFITO DE SOSA.

§ 586. Esta sal presenta alguna importancia en razon de sus aplicaciones en fotografía. Tiene, en efecto, la propiedad de disolver la sal de plata que queda intacta despues de haber estado espuesta la hoja impresionable en el foco de la cámara oscura.

Se prepara disolviendo todo el azufre que pueda recibir una disolucion de sulfito néutro de sosa. El líquido abandona por la evaporacion el hiposulfito en gruesos cristales que tienen la composicion siguiente:

$$S^2O_2NaO+5HO.$$

FOSFATOS DE SOSA.

§ 587. Echando una disolucion de sosa en otra de ácido fosfórico con tres equivalentes de agua hasta que el líquido adquiera una reaccion alcalina, se obtiene por evaporacion una sustancia cristalizada representada por la fórmula:

$$PhO^5,2NaO+25HO.$$

Este fosfato es eflorescente. Se funde fácilmente en su agua de cristalizacion. La sal desecada tiene, por consiguiente, la fórmula:

$$PhO^5(2NaO)+HO)$$

La fórmula de la sal cristalizada debe, pues, escribirse:

$$PhO^5(2NaO,HO)+24HO.$$

Cuando se redisuelve en agua la sal desecada, vuelve á tomar 24 equivalentes de ella y presenta todos sus caractéres primitivos. Pero si se calienta hasta el rojo pierde su último equivalente.

La fórmula de la sal calcinada es pues:

$$PhO^5,2NaO.$$

Disolviendo esta última sal en agua se obtienen por evaporacion cristales diferentes de los anteriores. No son eflorescentes y no contienen mas que 10 equivalentes de agua que pierden fácilmente á una temperatura elevada. La fórmula de esta segunda sal es, pues:

$$PhO^5,2NaO+10HO.$$

Se le dá el nombre de *pirofosfato de sosa*.

Estas dos sales presentan tambien otras diferencias. Echando azoato de plata néutro en la disolucion de la primera sal, se forma un precipitado amarillo representado por la fórmula:

$$PhO^5,3AgO.$$

El fosfato de sosa tiene una reaccion ligeramente alcalina; el líquido despues de formado el precipitado se vuelve ácido, lo cual puede esplicarse fácilmente. En efecto, tenemos:

$$(PhO^5,2NaO,HO)+3(AzO^5,AgO)$$
$$=(PhO^5,3AgO)+2(AzO^5,NaO)+AzO^5,HO.$$

Si por el contrario, se echa azoato de plata en la disolucion del segundo fosfato de sosa, se obtiene un precipitado blanco representado por la fórmula:

$$PhO^5,2AgO$$

y el líquido es néutro despues de la precipitacion. En este caso tenemos:

$$(PhO^5,2NaO)+2(AzO^5,AgO)$$
$$=(PhO^5,2AgO)+2(AzO^5,NaO)$$

Añadiendo al fosfato de sosa comun un esceso de ácido fosfórico, se obtiene una sal que cristalizada está representada por la fórmula:

$$PhO^5,NaO+4HO.$$

El azoato de plata produce en la disolucion de esta sal un precipitado amarillo de fosfato de plata

$$PhO_5,3AgO$$

y el líquido es fuertemente ácido. La sal precedente corresponde, pues, al ácido fosfórico ordinario y su fórmula debe escribirse del modo siguiente:

$$PhO_5(NaO,2HO)+2HO.$$

Calentada entre 150 y 200 grados, esta sal abandona un equivalente de agua y tiene entonces la composicion:

$$PhO^5(NaO,HO)$$

y produce con el azoato de plata un precipitado blanco de pirofosfato de plata,

$$PhO_5,2AgO$$

el líquido, en este último caso, es ácido. Por último un calor rojo le hace perder toda su agua: su composicion entonces es:

$$PhO^5,NaO.$$

Es un fosfato monobásico á que se dá el nombre de *metafosfato*; forma en las disoluciones de azoato de plata una sal insoluble, cuya fórmula es:

$$PhO_5,AgO$$

y el liquido en que se produce esta última sal, queda néutro.

El equivalente de agua que se halla en el fosfato de sosa ordinario puede reemplazarse por un equivalente de base, y entonces se tiene un fosfato cuya fórmula es:

$$PhO^5,3NaO$$

que presenta los mismos caractéres que el fosfato:

$$PhO^5(2NaO,HO)$$

pero que no le altera el calor porque su base es fija. Forma un precipitado amarillo en las sales de plata, pero el líquido queda néutro porque no se forma mas que azoato de sosa.

El ácido fosfórico forma, pues, con la sosa seis combinaciones distintas, á saber: tres que corresponden al ácido fosfórico comun:

$$PhO^5,3NaO$$
$$PhO^5(2NaO,HO)$$
$$PhO^5(NaO,2HO);$$

dos que corresponden al ácido pirofosfórico,

$$PhO^5,2NaO$$
$$PhO^5(NaO,HO),$$

y una sola que corresponde al ácido metafosfórico,

$$PhO^5,NaO.$$

AZOATO DE SOSA.

§ 388. Esta sal cristaliza en prismas romboidales: es trasparente, su sabor fresco y picante. Se disuelve en 3 partes de agua á 16 grados, y en menos de

su peso de agua hirviendo. Se funde á una temperatura inferior al rojo: es delicuescente. Su fórmula es:

$$AzO^5,NaO.$$

Existe enteramente formada en la naturaleza: se encuentra en bastante cantidad en el Perú, en el distrito de Atacama y forma capas muy gruesas de grande estension. Contiene cerca de 30 por 100 de materias térreas. Basta tratar el producto bruto con agua que no disuelve mas que el azoato de sosa y le abandona cristalizado por evaporacion.

Hace algunos años que prefiriéndola al nitro se emplea para preparar en grande el ácido azoótico.

CARACTÉRES DISTINTIVOS DE LAS SALES DE SOSA.

§ 589. El sulfato de sosa contiene mucha agua de cristalizacion; se eflorece al aire y puede fundirse en ella; el sulfato de potasa es anhidro y solo se funde á una temperatura elevada. El carbonato de potasa es delicuescente al aire, mientras que el de sosa se eflorece perdiendo su agua de cristalizacion.

Las sales de sosa no dan precipitado ni con el ácido tártrico ni con el perclórico, como ni tampoco con el bicloruro de platino.

Estas sales tienen, pues, caractéres negativos. Su único carácter positivo es ser precipitadas por el antimoniato de potasa cuando están suficientemente concentradas. Comunican á la llama del soplete un color amarillo vivo.

LECCION TRIGÉSIMASÉTIMA.

BARIO.—ESTRONCIO.—CALCIO.

Estraccion del bario.—Oxidos.—Preparacion y propiedades de la barita cáustica y del bióxido de bario.—Cloruro de bario.—Carbonato, sulfato, azoato de barita.—Caractéres de las sales de barita.=Estraccion del estroncio.—Oxidos de estroncio.—Estronciana.—Carbonato y sulfato de estronciana.—Caractéres de las sales de estronciana.=Estraccion del calcio.—Oxidos.—Preparacion de la cal en los laboratorios y en las artes.—Propiedades.—Exámen de las diversas variedades de cal.—Cal grasa, seca, hidráulica.—Cloruro y fluoruro de calcio.—Carbonato de cal.—Sulfato de cal.—Yeso.—Estuco.—Yeso aluminado.—Fosfatos de cal.—Hipoclorito de cal.—Ensayos clorométricos.—Caractéres de las sales de cal.

BARIO.

§ 590. Este metal se obtiene descomponiendo el óxido de bario por medio de la pila. Puede igualmente prepararse haciendo pasar potasio en vapor por barita fuertemente calentada. La operacion se verifica en un tubo de hierro abierto por ambos estremos y en el que se ponen dos capsulitas ó barquillas de platino, una con barita y otra con potasio. Cuando el tubo tiene suficiente temperatura se hace llegar una corriente de un gas inerte, tal como el hidrógeno, destinada á arrastrar el potasio en estado de vapor. El potasio descompone la barita, se apodera de su oxígeno para formar potasa, y el bario queda libre. Se trata el que queda en la capsulita con mercurio para producir una amalgama que se separa de la barita no atacada. No hay mas que destilar la amalgama en una corriente de gas hidrógeno para obtener el bario puro.

§ 591. El bario es un metal que tiene el color y el brillo de la plata. Se funde al calor rojo. Es mas pesado que el agua; su densidad varía entre 4 y 5.

El peso de su equivalente es igual á 68.

El bario forma con el oxígeno dos óxidos, á saber: el protóxido de bario BaO, que se llama tambien *barita* y el bióxido BaO^2.

§ 592. El *protóxido de bario* se encuentra en bastante abundancia en algunos minerales en estado de sulfato y de carbonato.

Puede prepararse la barita descomponiendo el carbonato á una temperatura muy elevada; pero en este caso las vasijas se alteran y la barita que se obtiene no es pura. Esta descomposicion se facilita añadiendo cierta cantidad de carbon, en cuyo caso se forma óxido de carbono y queda por resíduo la barita; pero entonces está mezclada con carbon. Se obtiene con mas facilidad y perfectamente pura descomponiendo por el calor el azoato de barita. Para ello se introduce en una retorta de porcelana, cuya temperatura se eleva gradualmente hasta el rojo. Esta sal se funde primero, despues se descompone y deja en la vasija en que se opera una masa porosa, que es la barita.

Este óxido es de color blanco mas ó menos agrisado, segun la naturaleza de la vasija en que se verifica la descomposicion del azoato. La barita se funde solo á la temperatura del fuego de forja. Es muy ávida de agua. Echando este líquido gota á gota sobre un fragmento de barita, se produce mucho calor

y algunas veces se observa una incandescencia bastante viva. El hidrato de barita una vez formado no puede descomponerse por el calor. Tiene por fórmula:

$$BaO,HO.$$

Es más fusible que la barita. El agua disuelve 1|10 de su peso de barita á la temperatura de 100 grados; á la temperatura ordinaria no disuelve mas que 1|20. Por el enfriamiento de una disolucion saturada en caliente se depositan cristales que tienen por fórmula:

$$BaO+10HO.$$

Este segundo hidrato pierde, bajo la influencia del calor, 9 equivalentes de agua.

La barita es un veneno violento.

La densidad de todos los compuestos que contienen barita es muy grande, y á esta propiedad debe el nombre que lleva.

El azufre descompone la barita á una temperatura elevada, formando sulfato y sulfuro.

El fósforo se conduce de un modo análogo.

§ 593. El *bióxido de bario* se prepara haciendo pasar una corriente de oxígeno seco por barita anhidra calentada al rojo oscuro. La operacion se practica desprendiendo el gas de un gasómetro (fig. 8, pág. 42) y desecándole mediante el cloruro de cal puesto en un tubo en U, desde el cual pasa á un matráz y de este á un cañon de hierro atravesado en un horno de reverbero en donde está la barita. Esta sustancia absorve el gas en gran abundancia sin cambiar de aspecto: se conoce que la evaporacion ha terminado cuando cesa la absorcion. Este cuerpo se parece á la barita en cuanto á su aspecto; pero se diferencia en que no se calienta en contacto con agua. Al rojo vivo se descompone y abandona la mitad de su oxígeno. Hemos aprovechado esta propiedad § 57, para sacar del aire atmosférico el oxígeno que contiene. Sirve para preparar el agua oxigenada.

Tiene por fórmula:

$$BaO^2.$$

Haciendo obrar en frio el ácido sulfúrico concentrado sobre el bióxido de bario, M. Houzceau se ha procurado oxígeno dotado de propiedades enteramente especiales que le confunden con el ozono. Vamos á resumir en la tabla siguiente las propiedades del oxígeno ordinario y las del preparado por el método precedente.

PROPIEDADES GENERALES DEL OXÍGENO ORDINARIO EN ESTADO LIBRE Y Á LA TEMPERATURA DE +15 GRADOS.	PROPIEDADES GENERALES DEL OXÍGENO NACIENTE EN ESTADO LIBRE Y Á LA TEMPERATURA DE +15 GRADOS.
Gas incoloro, inodoro, insípido.	Gas incoloro, con mucho olor y sabor de marisco (cangrejo).
Sin accion rápida sobre el tornasol azul.	Decolora con rapidez el tornasol azul.
No oxida la plata.	Oxida la plata.
Sin accion sobre el amoniaco.	Quema espontáneamente el amoniaco y le transforma en azoe.
Sin accion sobre el gas hidrógeno fosforado.	Quema instantáneamente el hidrógeno fosforado despidiendo luz.
No descompone el yoduro de potasio.	Obra rápidamente sobre el yoduro de potasio y deja el yodo en libertad.
No obra sobre el ácido clorídrico.	Descompone el ácido clorídrico dejando el cloro en libertad.
Es un débil oxidante.	Es un poderoso agente de oxidacion.
Muy estable á todas temperaturas.	Estable á +15 grados; se destruye hácia los 75.

§ 594. *El sulfuro de bario* cristaliza generalmente en láminas blancas parecidas á escamas. Su sabor es acre y sulfuroso. Puede disolver bastante cantidad de azufre, y entonces forma un polisulfuro.

Se obtiene el monosulfuro de bario, descomponiendo el sulfato de barita por el carbon. Tiene por fórmula:

$$BaS.$$

Tratando la masa con una pequeña cantidad de agua, el sulfuro se disuelve: si se emplea mas agua, se descompone en barita y sulfidrato de sulfuro que cristaliza en tablas exagonales. Un esceso de azufre transforma el monosulfuro de bario en polisulfuro.

§ 595. El *cloruro de bario* tiene un sabor acre picante. Cristaliza en prismas de cuatro caras muy anchas. Decrepita echándole sobre las áscuas. Su fórmula es:

$$BaCl.$$

§ 596. El *carbonato de barita* es generalmente trasluciente, de color amarillo-agrisado. Su densidad es igual á 4,33. Apenas se disuelve en agua fria, es mas soluble en agua cargada de ácido carbónico.

Su fórmula es:

$$CO^2,BaO.$$

Puede obtenerse por doble descomposicion echando un carbonato alcalino en la disolucion de cualquiera de sus sales. Tambien se obtiene haciendo obrar directamente el ácido carbónico sobre el agua de barita.

§ 597. El *sulfato de barita* era conocido por los antiguos químicos con el nombre de *espato pesado*. Es poco soluble en ácido sulfúrico concentrado, y solo se funde á una temperatura muy elevada. Haciendo una pasta con harina y calentando esta mezcla al rojo, se obtiene un producto que luce en la oscuridad y que es el *fósforo de Bolonia*.

Esta sal se halla con mucha abundancia en la naturaleza. Su fórmula es:

$$SO_3,BaO.$$

Lo mismo que el carbonato, se obtiene por doble descomposicion.

Echando gota á gota ácido sulfúrico muy concentrado, sobre barita cáustica, se produce una elevacion de temperatura tal, que la barita se pone candente y entonces se obtiene una masa blanca que no es mas que sulfato de barita.

§ 598. El *azoato de barita* cristaliza en octaedros regulares; es anhidro y su fórmula:

$$AzO^5,BaO.$$

Se obtiene haciendo obrar sobre el sulfuro de bario ácido azótico diluido. El azoato de barita y el cloruro de bario se usan como reactivos en los laboratorios para descubrir y dosificar el ácido sulfúrico.

CARACTÉRES DISTINTIVOS DE LAS SALES DE BARITA.

§ 599. Esceptuando el cromato, las sales de barita son incoloras. Su sabor es acre y picante, si son solubles. El ácido sulfúrico ó la disolucion de un sulfato, aunque sea el de estronciana, puestos en contacto con una sal de barita, forman un precipitado blanco de sulfato de barita.

En una disolucion concentrada, la potasa ó la sosa dan un precipitado blanco de hidrato de barita.

El amoniaco nada produce.

Los carbonatos de potasa, de sosa ó de amoniaco dan un precipitado blanco de carbonato de barita.

Una disolucion de cromato de potasa precipita otra muy diluida de una sal de barita. Lo mismo sucede con el ácido hidrofluosilícico.

ESTRONCIO.

§ 600. Este metal se obtiene exáctamente del mismo modo que el bario. Tiene un brillo metálico muy vivo y color blanco de plata. Es poco conocido: el peso de su equivalente es igual á 44.

Forma con el oxígeno dos combinaciones que presentan grandes semejanzas con los óxidos de bario, su composicion se espresa por las fórmulas:

SrO protóxido ó estronciana.

SrO_2, bióxido.

§ 601. El protóxido de estroncio, llamado tambien *estronciana,* se halla en la naturaleza en estado de carbonato y de sulfato.

Este óxido puede obtenerse por los medios indicados antes para la preparacion de la barita. La estronciana pura se presenta bajo la forma de masas porosas de color blanco agrisado, que presentan mucha semejanza con la barita. Solo se funde al fuego de forja.

Echando agua sobre estronciana se desprende una gran cantidad de calor y se obtiene un hidrato representado por la fórmula:

$$SrO+HO.$$

Este hidrato no se descompone por el calor. Se funde á una temperatura elevada.

El agua hirviendo disuelve 1|20 de su peso de estronciana y solo 1|40 á la temperatura ordinaria. Al enfriarse una disolucion saturada á 100° se depositan cristales que tienen por fórmula:

$$SrO+10HO.$$

Este hidrato pierde 9 equivalentes de agua bajo la influencia del calor.

Las sales de estronciana puestas en contacto con la llama del alcool, la tiñen de color de púrpura.

La estronciana no absorve el oxígeno en caliente ni en frio: no puede obtenerse el bióxido de estroncio mas que por la accion del agua oxigenada sobre la estronciana.

El estroncio se une al cloro y al azufre, produciendo un cloruro y sulfuros que corresponden á los de bario.

La estronciana presenta una série de combinaciones análogas á las que forma la barita, teniendo con ellas el mas completo isomorfismo.

CARACTÉRES DE LAS SALES DE ESTRONCIANA.

§ 602. Las sales de estronciana dan con los carbonatos alcalinos un precipitado de carbonato de estronciana. Con el amoniaco no producen precipitado. El ácido sulfúrico y los sulfatos dan un precipitado blanco de sulfato como con las sales de barita.

Los caractéres que sirven para distinguir la estronciana de la barita, son los siguientes: el cromato de potasa precipita de color amarillo las sales de barita, y nada produce con las sales de estronciana: el ácido hidrofluosilícico precipita las sales de barita y no las de estronciana.

Las sales de estronciana tiñen de color rojo de púrpura la llama del alcool: con la barita la llama presenta un color lívido.

CALCIO.

§ 603. Este metal se obtiene como el bario por la accion de una pila enérgica sobre la cal: en estado metálico apenas se conocen sus propiedades. Es blanco brillante, parecido á la plata; solo se funde á una alta temperatura. Descompone el agua á la temperatura ordinaria.

El peso de su equivalente es igual á 20.

El cálcio forma dos combinaciones con el oxígeno, á saber;

CaO, protóxido ó cal.

CaO^2, bióxido.

§ 604. El protóxido de calcio ó *cal* se conoce desde la mas remota antigüedad. La cal pura es blanca, cáustica y ataca rápidamente los tejidos de las materias animales. Hace recobrar su color á la tintura de tornasol enrojecida, enverdece fuertemente el jarabe de violeta, y enrojece la tintura de cúrcuma. Su densidad es igual á 2,3. Es infusible á las temperaturas mas elevadas que pueden producirse en nuestros hornos. Forma con los ácidos sales bien caracterizadas.

En los laboratorios cuando quiere prepararse la cal bien pura se toma mármol blanco ó espato de Islandia, que se somete á la accion de una temperatura muy elevada en un crisol de barro; el ácido carbónico se desprende gradualmente, y por último queda en el crisol la cal cáustica. Operando en vasijas tapadas, debe ser la temperatura muy elevada, y todavía no se verifica completamente la descomposicion á menos de arrastrar todo el ácido carbónico, á medida que queda en descubierto. Para obviar este inconveniente se echan de cuando en cuando en el crisol enrojecido algunas gotas de agua, que al reducirse bruscamente á vapor, arrastran todo el ácido carbónico.

La cal que se consume en las artes se obtiene calentando en grandes hornos, de forma variable, el carbonato de cal mas ó menos puro que se halla en abundancia en la naturaleza. La temperatura á que se efectúa esta descomposicion en los hornos que se emplean para este uso, es mucho menos elevada que la que se produce en los laboratorios cuando se opera en crisoles tapados. Se ha reconocido por la esperiencia que el carbonato de cal calentado en una corriente de gas diferente del ácido carbónico, se descompone á una temperatura menos elevada que la que es necesaria cuando se pone en una vasija tapada. Segun esto, fácilmente se concibe que la corriente gaseosa que atraviesa la masa del carbonato que se quiere descomponer debe facilitar singularmente el desprendimiento de ácido carbónico.

§ 605. La forma de los hornos de cal varía segun las localidades y el consumo mayor ó menor que se hace de esta sustancia en los lugares en que se fabrica. Se conocen dos sistemas de hornos, los de coccion contínua y los intermitentes.

Los hornos intermitentes se construyen con ladrillos refractarios. Se colocan sobre la rejilla grandes piedras calizas formando una bóveda, y encima otras mas pequeñas, cuyo tamaño vá disminuyendo gradualmente hasta la abertura superior. Bajo la bóveda se queman combustibles que produzcan mucha llama, teniendo cuidado de moderar el calor al principio, y aumentándole fuertemente á las 12 horas luego que la masa está bastante caliente. Cuando las piedras puestas en la parte superior del horno están suficientemente calcinadas, puede considerarse como terminada la operacion.

Para esta calcinacion se emplean con preferencia faginas, vardascas, maleza y cualquier otro combustible que produzca mucha llama, á fin de que esta última, penetrando por los intersticios, pueda estar en contacto con todas las partes de la masa sometida á la calcinacion.

§ 606. Puede realizarse una considerable economía de combustible reemplazando el sistema de los hornos intermitentes por el de los hornos contínuos. Estos últimos son de dos especies: en los unos, que tienen la forma de los hornos de cuba, se pone la piedra caliza y el combustible, que generalmente es ulla, en capas alternativas que sucesivamente van bajando al horno. Por medio de unos agujeros colocados en la parte inferior se sacan los fragmentos de cal viva y se reemplazan con nuevas cargas.

En el segundo sistema la piedra caliza y el combustible están separados, colocando este último en focos laterales. La cuba del horno tiene generalmente 8 ó 10 metros de altura, y su parte interior está revestida de ladrillos refractarios: por medio de aberturas practicadas en la base se puede descargar fácilmente la cal. El aire necesario para la combustion penetra por postigos, y mediante registros esteriores se puede regularizar su cantidad. Son necesarias doce horas para la cochura perfecta de la piedra caliza. La cal preparada por este último método, es mas pura, lo cual fácilmente se concibe, pues que está exenta de los productos estraños que puede dar el combustible.

La esperiencia ha demostrado que se facilita singularmente la calcinacion de la piedra caliza con la presencia del vapor de agua; por esta razon los caleros prefieren emplear la piedra todavía impregnada del agua de cantera á la que ha sufrido cierta desecacion por la esposicion mas ó menos prolongada al aire.

Sucede frecuentemente que una parte de la caliza no esperimenta por medio del calor una descomposicion completa y retiene una proporcion mas ó menos notable de ácido carbónico: á estos productos se les dá el nombre de *crudos*.

§ 607. La cal preparada por los procedimientos que acabamos de describir y que lleva el nombre de *cal viva*, tiene las propiedades siguientes: haciendo caer agua en pequeñas porciones, la temperatura se eleva considerablemente en razon de la combinacion que se establece entre ambas sustancias, el volúmen aumenta y la masa se reduce á un polvo fino, cuya composicion se espresa por medio de la fórmula:

$$CaO,HO.$$

El calor que se desarrolla en esta combinacion es suficiente para inflamar la pólvora. El producto formado asi lleva el nombre de *hidrato de cal, cal hidratada* ó *cal apagada*.

La cal viva abandonada al aire atrae rápidamente el vapor acuoso y el ácido carbónico, se desmorona y se transforma en un compuesto representado por la fórmula:

$$CaO,CO^2+CaO,HO.$$

§ 608. El hidrato de cal abandona fácilmente su agua bajo la influencia del calor y se reduce al estado de cal anhidra; resultado que diferencia claramente la cal de la barita y la estronciana.

El hidrato de cal es un polvo blanco, lijero, que puede quedar en suspension en el agua agitando este líquido; esta mezcla lleva el nombre de *leche de cal*.

La cal es muy poco soluble en agua: á la temperatura de 15° no se disuelve mas que 1/700, á la de la ebulicion 1/1270.

Evaporando lentamente en el vacío una disolucion de cal en agua sobre ácido sulfúrico, se depositan cristales de hidrato de cal en forma de exaedros regulares.

§ 609. En las artes se distinguen tres variedades de cal, cuyas propiedades dependen de la naturaleza de la caliza que les ha producido.

Cuando la cal obtenida proviene de una caliza pura ó sensiblemente pura, es una materia blanca que se calienta fuertemente en contacto del agua (lo bastante para determinar la detonacion de la pólvora) que aumenta mucho de volúmen, crece, como suele decirse, y es susceptible, si se la mezcla con una corta porcion deagua, de formar una pasta de bastante liga, grasa al tacto, y que se diluye completamente en un esceso de este líquido. Esta cal lleva el nombre de *cal grasa*, y se emplea en la confeccion de cimentos que sirven para unir los materiales irregulares usados en las construcciones comunes. Estos cimentos no son mas que una mezcla de cal y arena cuarzosa que se aplica sobre la

piedra inferior colocando otra encima, de modo que la esprima por la compresion á fin de que no quede entre las dos piedras mas que una capa muy delgada. La cal que entra en la composicion de este cimento, fijando gradualmente el ácido carbónico de la atmósfera, se endurece, pasando al estado de carbonato ó mejor de hidrocarbonato.

La arena cuarzosa empleada en la confeccion de estos cimentos solo desempeña un papel mecánico: sirve para dividir la cal, para aumentar su permeabilidad, y por consiguiente para favorecer su combinacion con el ácido carbónico. Sirve además como de centro ó núcleo, alrededor del cual viene á cristalizar el carbonato de cal.

Cuando la caliza que se cuece contiene cantidades notables de materias estrañas, tales como cuarzo, óxidos de hierro y de manganeso ó carbonato magnesiano; la cal obtenida desarrolla menos calor por su contacto con el agua, crece menos y no forma liga su pasta. Como la anterior, se endurece al aire pasado algun tiempo, y tambien como esta última se desagrega en agua. se le dá el nombre de *cal seca.*

Por último, si la sustancia estraña que contiene la cal es arcilla (silicato de alúmina) ó sílice en cierto estado de division: si además el peso de estas materias llega á 10 ó 20 por 100 del de la caliza, la cal que se obtiene no crece ni apenas desarrolla calor en contacto con el agua: además, lejos de desmoronarse presenta la propiedad notable de adquirir con este líquido una dureza que aumenta con el tiempo, con tal que no se haya calcinado muy fuertemente. Por esta razon se dá á esta tercera variedad de cal el nombre de *cal hidráulica.*

La hidraulicidad de esta cal depende de que al cocerse la caliza se establece una combinacion química entre la cal y la sílice dividida con la que está mezclada, sea que esta última exista en estado libre ó en el de arcilla. Fácil es demostrarlo; en efecto, basta tratar la cal hidráulica con un ácido para que quede en libertad la sílice gelatinosa, lo que prueba incontestablemente que esta sustancia se hallaba en estado de combinacion. Por otra parte, si se mezcla arena cuarzosa con una cantidad conveniente de carbonato de cal, no se produce mas que una *cal seca,* mientras que reemplazando esta última por un peso igual de sílice gelatinosa desecada y despues reduciéndola á un polvo farináceo, se obtiene una cal dotada de propiedades hidráulicas.

Estas esperiencias demuestran del modo mas evidente que la solidificacion de las cales hidráulicas es debida á la formacion de un silicato de alúmina y de cal que en contacto con el agua se hidrata produciendo una sustancia insoluble y que tiene mucha cohesion. Demuestran además la posibilidad de preparar artificialmente cales hidráulicas mezclando carbonato de cal y arcilla en proporciones convenientes.

Cuando la proporcion de arcilla contenida en la caliza llega á 20 ó 25 por 100 de su peso, la cal se traba en algunas horas: esta última especie de cal es la que se conoce con el nombre de *cimento romano.*

La arcilla y la sílice desagregadas no son las únicas materias que comunican á la cal propiedades hidráulicas. La magnesia en cierta proporcion produce, aunque en menor grado, un efecto semejante. El mismo carbonato de cal, cuando está mezclado en proporciones convenientes con esta última, le hace adquirir débiles propiedades hidráulicas. Tal es el resultado que presentan los pedazos que hemos llamado *crudos.*

Generalmente se mezclan con las cales hidráulicas y cimentos, arenas cuarzosas, á fin de aumentar su volúmen y duracion.

En los terrenos muy húmedos se prepara un suelo artificial mezclando cal hidráulica con cascajo anguloso, que se estiende de modo que forme una su-

perficie plana y horizontal. Sobre esta mezcla que se llama *beton* se hace la construccion.

§ 610. El bióxido de calcio se obtiene echando agua oxigenada sobre la cal; no puede producirse por la accion directa del oxígeno sobre esta. Su fórmula es:

$$CaO^2.$$

§ 611. Puesto en contacto el cloro con la cal á una temperatura elevada la descompone formando *cloruro de calcio* y desprendiendo oxígeno. Se obtiene mas cómodamente el cloruro de calcio descomponiendo el carbonato de cal con ácido clorídrico. Tiene por fórmula:

$$CaCl.$$

Una disolucion de cloruro de calcio saturada en caliente deja depositar por enfriamiento cristales prismáticos, muy delicuescentes, cuya descomposicion se espresa por la fórmula:

$$CaCl+6HO.$$

Reemplazando el ácido clorídrico por los ácidos bromídrico ó yodídrico se obtienen el bromuro y el yoduro de calcio.

§ 612. El *fluoruro de calcio* se halla en bastante cantidad en la naturaleza, generalmente cristalizado en cubos ó en octaedros. Cuando está puro es incoloro, pero frecuentemente tiene color verde ó violado. Este mineral es muy duro.

No se descompone por el calor, y es fusible á una temperatura elevada. Sirve para preparar el ácido fluorídrico. Puede producirse artificialmente descomponiendo la creta con el ácido fluorídrico.

Calentando el fluoruro de calcio en la oscuridad, se manifiesta fosforescente; algunas variedades producen una luz violada, otras verde.

El fluoruro de calcio es conocido con el nombre de *espato fluor*.

§ 613. El azufre forma con el calcio muchas combinaciones que pueden obtenerse bien sea calcinando el sulfato de cal con carbon, ó bien haciendo obrar el azufre sobre una lechada de cal. En este último caso la composicion de los sulfuros que se obtienen varía segun la cantidad de azufre empleado y el tiempo que dura la operacion.

CARBONATO DE CAL.

§ 614. Esta sal, que con tanta profusion nos ofrece la naturaleza, se presenta en formas muy variadas; unas veces cristalizada como el espato de Islandia, el aragonito y el mármol; otras veces amorfa, constituyendo la creta y las diferentes calizas.

El carbonato de cal cristalizado puede afectar dos formas cristalinas completamente incompatibles y es el primer caso de dimorfismo que se ha indicado. La primera variedad que constituye el *espato de Islandia* está caracterizada por tres clivaciones fáciles que conducen á un romboedro de 105 grados. Sus formas, aunque muy variadas, pueden todas reducirse al mismo tipo. Sus cristales, incoloros y perfectamente trasparentes, presentan el fenómeno de la doble refraccion. Su densidad es 2'7.

La segunda variedad llamada *aragonito* forma prismas rectangulares de 116,°16. Estos cristales son de color blanco de leche, y su densidad es 3,75. Sus propiedades químicas son exactamente las mismas que las del espato de Islandia. Calentado ligeramente el aragonito se desagrega y se transforma en una multitud de pequeños romboedros que tienen la forma del espato de Islandia. Por otra parte, en una disolucion de bicarbonato de cal que se conserve caliente, no tardan en depositarse cristales prismáticos de carbonato neutro que afectan la forma del aragonito.

Por último de la disolucion de una sal caliza puede obtenerse á voluntad espato de Islandia ó aragonito, segun que se haga la precipitacion en frio ó en caliente: en el primer caso, resultan cristalitos romboédricos; en el segundo prismas.

El carbonato de cal forma un hidrato cristalizable que tiene la forma de romboedros, cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$CO^2,CaO+5HO.$$

Este compuesto se obtiene abandonando al aire á una baja temperatura una disolucion de cal en agua azucarada.

El carbonato de cal se encuentra tambien en ciertas aguas disuelto á favor de un esceso de ácido carbónico. Llegando estas aguas á la superficie del terreno, desprenden el ácido carbónico y forman un depósito calizo que puede adquirir cierto volúmen. Las aguas de la fuente de Saint-Allyre, cerca de Clermont, y las de la fuente de San Felipe, en Toscana, están muy cargadas de bicarbonato de cal, de tal modo, que basta sumerjir y dejar en ellas por algun tiempo cualquier objeto, como canastillos, frutos, medallas, etc., para que se cubran de una capa mas ó menos espesa de carbonato de cal cristalizado. Del mismo modo pueden esplicarse la formacion de las estaláctitas y de las estalagmitas (fig. 58).



Figura 58.

Supongamos, en efecto, que lleguen por infiltracion aguas cargadas de bicarbonato de cal á la parte superior de una escavacion; cada una de las gotas de agua cargada de sal caliza, abandonando en contacto del aire su esceso de ácido carbónico, se separará del carbonato de cal cristalizado; succdiéndose una nueva gota á la primera, se formará un nuevo depósito, de modo que acercándose cada vez mas, al cabo de algunos años se habrá formado un cono con la punta dirijida hácia la base. Pero parte del agua que fluye caerá sobre el suelo antes de haber abandonado su esceso de ácido carbónico, de modo que formará un segundo cono con la punta dirijida hácia la bóveda de la gruta. Al cabo de mas tiempo, ambos conos se reunirán formando verdaderas columnas.

Por último, se encuentra tambien el carbonato de cal en el reino animal;

constituyendo en parte los huesos de los animales, las cáscaras de los huevos y el caparazon de los cangrejos.

El carbonato de cal se descompone á una temperatura elevada como hemos visto, § 605, cuando hemos descrito la preparacion de la cal; pero si en vez de operar en un crisol ó en un horno al aire libre, se calienta la materia á una temperatura muy elevada en un aparato bien tapado para impedir que el ácido carbónico se desprenda, por ejemplo, en un cañon de fusil, se observa, teniendo en cuenta la presion que ejerce el ácido carbónico producido, que el carbonato se ha fundido, y que por enfriamiento se ha cuajado en forma de una masa cristalina que presenta todos los caractéres del mármol.

SULFATO DE CAL.

§ 615. Esta sal, muy esparcida en la naturaleza, aunque menos que la anterior, se emplea frecuentemente en las artes; en efecto, el yeso no es mas que sulfato de cal. Se encuentra en dos estados diferentes, anhidro é hidratado. En estado anhidro constituye el mineral conocido con el nombre de *anhidrita*, cuya fórmula es:

$$CaO,SO^3.$$

En estado hidratado tiene por fórmula:

$$CaO,SO^3+2HO.$$

y entonces se conoce con los nombres de *yeso, piedra de yeso, piedra de Jesus*, y existe en gran cantidad en los alrededores de París formando bancos considerables.

Algunas veces se encuentran cristales de yeso perfectamente definidos en forma de hierro de lanza. Estos cristales son muy blandos, se rayan fácilmente con la uña y pueden separarse en láminas sumamente delgadas.

Se conoce tambien una variedad de sulfato de cal compuesta de una multitud de cristalitos entrelazados unos con otros, formando masas blancas, traslucientes: esta variedad constituye el alabastro yesoso, bien diferente del alabastro de los antiguos, que no es mas que la variedad del carbonato de cal estalactiforme.

Por último, puede prepararse artificialmente echando una disolucion de sulfato de potasa ó sosa en otra de una sal caliza.

El sulfato de cal es muy poco soluble en agua, exijiendo lo menos 400 partes para disolverse.

Las aguas de los pozos de las cercanías de París contienen cierta cantidad de esta sal en disolucion. Entonces se dice que son selenitosas, y en este caso no son á propósito para los usos domésticos, como para el jabonado, para cocer las legumbres, etc. Evaporando cantidades repetidas de estas aguas sin quitar el depósito que se forma, se observa, como en las calderas de vapor, que el sulfato de cal que se ha depositado afecta algunas veces la forma cristalina de hierro de lanza.

§ 616. El sulfato de cal hidratado abandona el agua que contiene á 200 grados. El que está cristalizado pierde su trasparencia y se divide en un gran número de laminitas delgadas.

La fabricacion del yeso destinado á las construcciones se opera del modo siguiente: Se forman con los pedazos mas grandes de piedra de yeso crudo, tales como se hallan en el terreno, una série de bovedillas muy próximas unas á otras que se cubren con pedazos algo menores, disminuyendo el grueso de las piedras á medida que se llega á la altura que debe tener la masa del horno. En seguida se encienden en cada bóveda faginas ú otro combustible análogo que penetrando en la masa del horno por los intersticios que dejan los pedazos de piedra, los deseca haciéndoles perder una parte de su agua de hi-

dratacion. Cuando el yeso está suficientemente cocido, lo cual conocen los obreros con facilidad, se reduce á polvo con mazos ó mejor en molinos y se introduce en el comercio.

Para emplearle en las construcciones se diluye en agua de modo que forme una especie de papilla que se puede aplicar con facilidad. Al cabo de algunos instantes la masa se calienta algo. El sulfato de cal se combina con el agua solidificando una cantidad considerable y formando cristalitos de sulfato bi-dratado que se reunen constituyendo un cuerpo sólido. El yeso aumenta sensiblemente de volúmen en el momento de solidificarse, lo cual le hace muy precioso para los modeladores, porque penetra en las mas pequeñas cavidades del molde. El que se destina para modelar objetos delicados debe cocerse con gran cuidado y de modo que no esté en contacto con el combustible. Para esto se emplean fragmentos de yeso de forma de lanza, y se cuecen en hornos análogos á los de los tahoneros á una temperatura mucho menor del rojo oscuro.

§ 617. Amasando el yeso con una disolucion de cola fuerte se vuelve mucho mas duro que cuando se ha mezclado con agua pura. El producto que resulta puede adquirir un buen pulimento frotándole con un cuerpo duro; se le dá el nombre de *estuco*. Puede teñirse el estuco de amarillo con el hidrato de peróxido de hierro, y de verde con el óxido de cromo, etc. Si quieren obtenerse estucos de diferentes colores, basta mezclar antes de solidificarse masas de yeso teñidas con diferentes óxidos. El estuco bien pulimentado y con color conveniente se parece mucho al mármol.

Tambien se fabrica con el yeso un compuesto mas inalterable que el estuco bastante parecido al mármol. Se obtiene amasando el yeso con una disolucion de alumbre de potasa en la proporcion de unas 10 partes de esta sal para 100 de yeso. Cuando la masa está solidificada, se cuece de nuevo, se reduce á polvo y se emplea como el yeso comun. Necesita mas tiempo que este para solidificarse, pero tambien adquiere mas dureza. Este yeso preparado asi, que se conoce con el nombre de *yeso aluminado*, sirve para hacer adornos que pueden resistir mucho á la accion del agua. Tambien se hacen con él baldosas, pero para este último uso conviene mezclarle con arena que aumenta todavía mas su dureza.

FOSFATOS DE CAL.

§ 618. El ácido fosfórico se une en muchas proporciones con la cal. Los compuestos tribásicos, es decir, los que corresponden al ácido fosfórico comun $PhO^5,3HO$, son los mejor conocidos. Indicaremos sucesivamente estos diferentes compuestos:

Fosfato de cal de los huesos. Se halla en el reino animal y es conocido con el nombre de *apatito*	$PhO^5,3CaO$
Fosfato tribásico obtenido descomponiendo el fosfato de sosa por el cloruro de calcio.	$PhO^5(2CaO,HO)$
Fosfato ácido, obtenido tratando las cenizas de los huesos con ácido sulfúrico	$PhO^5(CaO,2HO)$
Metafosfato, obtenido por la calcinacion del precedente.	PhO^5,CaO

HIPOCLORITO DE CAL.

§ 619. Esta sal se obtiene haciendo obrar el ácido hipocloroso sobre una lechada de cal, teniendo cuidado, no obstante, de que esta se halle en esceso.

En el comercio se dá el nombre de *cloruro de cal* á una mezcla de hipoclorito de cal, de cloruro de calcio y de cal hidratada. Esta mezcla se obtiene haciendo obrar el cloro gaseoso sobre cal apagada. Para ello se hace llegar

una corriente de cloro á grandes cámaras de fábrica, en cuyas paredes se hayan puesto tablas horizontales cubiertas de cal apagada en capas de 2 centímetros de grueso lo mas. Asi se obtiene una materia blanca, que tratada con agua abandona á este líquido el hipoclorito de cal y el cloruro de calcio, y posée propiedades decolorantes que se utilizan ventajosamente para el blanqueo de las telas.

Como que esta propiedad que tiene el hipoclorito de cal de destruir las materias colorantes de orígen orgánico es susceptible de una importante aplicacion, se concibe que el comprador que consume grandes cantidades de él debe conocer de antemano su valor.

Estas análisis llevan el nombre de *ensayos clorométricos*, y tienen por objeto investigar cuáles son los pesos de estos cloruros que decoloran un mismo volúmen de una disolucion graduada de materia colorante orgánica. Los valores de estos cloruros estarán necesariamente en razon inversa de estos pesos.

§ 620. La materia orgánica á que se dá la preferencia es la disolucion de índigo en ácido sulfúrico, porque la decoloracion de este líquido se manifiesta de un modo muy marcado, pasando del color azul intenso al amarillo.

La disolucion normal de índigo debe prepararse de manera que un litro del líquido decolore otro de cloro gaseoso bien seco.

Para llegar á la determinacion de este grado es menester comenzar por preparar una disolucion normal de cloro, resultado á que se llega operando del modo siguiente: Se llena un frasco de un litro de cloro seco á la temperatura de 0 grados y á la presion de $0,^{m}760$, y se vuelve boca abajo en una cuba que contenga una disolucion de potasa cáustica muy diluida. Si el gas es perfectamente puro, el líquido absorve gradualmente el cloro, acabando por llenar enteramente el frasco. Esta disolucion de potasa clorada que contiene su propio volúmen de cloro se emplea para establecer el valor de la disolucion normal de índigo. Para ello se diluye la disolucion de índigo de tal modo que un volúmen de ella se decolore exactamente por un volúmen igual de la disolucion anterior.

Efectuadas estas operaciones preliminares se procede á la análisis de la misma sustancia. Se escojen en diferentes porciones de la masa pedazos de cloruro para obtener un ejemplar término medio: Despues se toman 10 gr. de este y se trituran con agua en un mortero de porcelana, echándolo todo sobre un filtro puesto sobre una vasija que mida exactamente 1 litro. El mortero se lava con un poco de agua que se echa sobre el filtro; repitiendo las lociones hasta que se haya arrastrado la totalidad del cloruro, teniendo cuidado de que no pase del volúmen de un litro. Se echa de esta disolucion en una campana graduada, hasta el punto 0; y por otra parte se toman con una bombilla 50 centímetros cúbicos de la disolucion normal de índigo, y se ponen en un vaso algo cónico. Se vá añadiendo lentamente el cloruro decolorante con la campana sin dejar de agitar la vasija, y cuando se aproxima el momento de la decoloracion se hace caer el cloruro gota á gota, hasta que la decoloracion es completa. Supongamos que se hayan necesitado 115 divisiones de la campana para producir la decoloracion, el grado del cloruro será $\frac{100}{115}=86,9$

Si el ensayo pudiese verificarse del modo inverso, el número de divisiones del líquido empleado haria conocer inmediatamente el grado del cloruro. No obstante, no podria suceder asi, porque siendo ácido el licor de índigo que se emplea, y desprendiendo las primeras porciones mayor cantidad de cloro que la que seria necesaria pára destruir la materia colorante que se halle á su paso, habria pérdida de cloro y el ensayo seria inexacto. Por el contrario, nada hay que temer cuando se echa el cloruro en el líquido teñido, encontrándose siempre el cloro en presencia de un esceso de índigo.

§ 621. Como la disolucion normal de índigo puede alterarse fácilmente, y por lo tanto dar orígen á errores, se reemplaza en el dia por una de ácido arsenioso en ácido clorídrico. Esta disolucion se obtiene tratando 4,439 de ácido arsenioso puro con ácido clorídrico, y diluyéndolo en agua, de modo que ocupe con exactitud el volúmen de 1 litro. El empleo de este licor arsenioso está fundado en la propiedad que posée el cloro de transformar el ácido arsenioso en ácido arsénico. Es fácil apreciar el momento en que es completa la transformacion, porque si se ha tenido cuidado de teñir el líquido con algunas gotas de índigo, se manifiesta la decoloracion inmediatamente que el cloro llega en esceso, pues solo entonces se ejerce la accion del cloro con preferencia sobre el ácido arsenioso. El primer ensayo no debe considerarse mas que como aproximado; para obtener un resultado exacto, conviene volver á repetirle sin añadir las gotas de disolucion de índigo que sirven para teñir el líquido arsenioso hasta que está próximo á la saturacion, lo que se ha podido apreciar por el ensayo precedente.

CARACTÉRES DISTINTIVOS DE LAS SALES DE CAL.

§ 622. Las sales de cal se reconocen en los siguientes caractéres:

No precipitan con el amoniaco, pero sí con los carbonatos alcalinos.

Con el ácido sulfúrico ó los sulfatos solubles se obtiene un precipitado blanco, si las disoluciones están suficientemente concentradas.

Con el ácido oxálico y los oxalatos de potasa ó de amoniaco se forma un precipitado blanco que se manifiesta aun en las disoluciones mas diluidas. El depósito insoluble en ácido acético se redisuelve fácilmente en los ácidos azótico y clorídrico.

La potasa ó la sosa dan un precipitado blanco de cal hidratada, si los líquidos están concentrados.

Las sales de cal comunican á la llama de alcool un color amarillo-rojizo diferente de la que dan los compuestos de estroncio.

LECCION TRIGÉSIMACUARTA.

MAGNESIO.—ALUMINIO.

Estraccion y propiedades del magnesio.—Oxido de magnesio ó magnesia.—Cloruro de magnesio.—Sulfato de magnesia.—Silicatos de magnesia.—Carbonato de magnesia.—Fosfato de magnesia.—Fosfato amoniaco-magnesiano.—Caractéres de las sales de magnesia.=Estraccion y propiedades del aluminio.—Oxido de aluminio ó alúmina.—Cloruro de aluminio.—Sulfato de alúmina.—Alumbres.—Arcillas.—Generalidades sobre la fabricacion de las lozas.—Caractéres de las sales de alúmina.

MAGNESIO.

§ 623. Los óxidos formados por los metales térreos resisten á la accion de las pilas mas enérgicas; por lo que Davy creyó que podian obtenerse los radicales de las tierras haciendo obrar el vapor de potasio sobre estos compuestos préviamente sometidos á la accion de una elevada temperatura. La esperiencia no tuvo éxito, y hasta 1827 fué imposible aislar los metales térreos aunque su existencia parecia incontestable. Wolher, reemplazando los óxidos por los cloruros correspondientes, demostró que estos últimos se descomponian fácilmente por el potasio á una temperatura poco elevada, y obtuvo asi algunos de estos radicales. Haciendo aplicacion de este principio sumamente sencillo, M. Bussy se procuró el magnesio colocando en el fondo de un crisol de platino glóbulos de potasio aplastados, y encima cloruro de magnesio anhidro en pedazos. Para conseguirlo, se tapa el crisol asegurando la tapadera con un alambre de hierro y se eleva la temperatura con una lámpara de alcool. La reaccion se verifica á una temperatura algo superior al rojo oscuro, con una viva deflagracion que puede arrojar lejos la tapa á no estar sólidamente asegurada. El potasio se sustituye al magnesio dejando este en libertad, el cual se separa del cloruro de potasio tratando con agua la masa despues de fria, en cuyo caso queda el magnesio en forma de glóbulos metálicos.

Mas modernamente, M. Bunsen, ha obtenido el magnesio descomponiendo el cloruro anhidro de este metal por medio de la pila.

§ 624. Los glóbulos de magnesio obtenidos por la accion de la pila presentan unas veces testura laminosa, otras granujienta: en el primer caso, el metal es de color blanco de plata; en el segundo es mas mate y con un tinte azulado. Su densidad es 1,743. Se funde á un calor rojo moderado. Es completamente inalterable al aire seco, pero se empaña en el aire húmedo, cubriéndose de una capa de hidrato de magnesia.

Calentado al rojo arde en el aire con vivos destellos, transformándose en magnesia. Este desprendimiento de luz es de los mas notables cuando la combustion se verifica en el oxígeno. Descompone muy lentamente el agua fria y pura; pero con mucha rapidez cuando está acidulada. El ácido sulfúrico concentrado le disuelve con mucha dificultad, y lo mismo sucede con una mezcla de ácido sulfúrico y de ácido nítrico fumante.

Se inflama cuando se calienta con cloro y vapor de bromo. Su combustion en los vapores de yodo y azufre es muy viva.

MAGNESIA.

§ 625. El magnesio forma con el oxígeno una sola combinacion que se designa con el nombre de *magnesia*.

La magnesia no se encuentra en estado libre en la naturaleza; existe en las aguas del mar combinada con el ácido sulfúrico y el cloro. Igualmente se halla en estado de carbonato, unas veces puro y otras asociado al carbonato de cal.

Se obtiene por diferentes métodos. El primero consiste en echar en disolucion de una sal de magnesia, potasa cáustica; pero siendo muy difícil lavar el precipitado de magnesia que se forma, se prefiere reemplazar la potasa por su carbonato. De este modo se obtiene un precipitado blanco, pulverulento, de hidrocarbonato de magnesia, mas fácil de lavar que el precedente. Con este hidrocarbonato, que se halla en gran abundancia en el comercio, se prepara la magnesia. Basta calcinarle en un crisol resguardado del aire; el ácido carbónico se desprende y se obtiene la magnesia, bajo la forma de un polvo muy lijero. Esta magnesia, perfectamente pura, se conoce generalmente con el nombre de *magnesia calcinada*.

Puede obtenerse un producto mas denso y coherente descomponiendo el azoato por medio del calor.

§ 626. La magnesia se presenta, como acabamos de decir, en forma de un polvo blanco, muy ligero, infusible á las mas elevadas temperaturas que pueden producirse en nuestros hornos; pero fusible á la que produce el soplete de oxígeno é hidrógeno.

Es muy poco soluble en agua; sin embargo, la que ha permanecido algun tiempo sobre la magnesia cáustica enverdece el jarabe de violetas y dá color azul á la tintura de tornasol enrojecida por un ácido. La cal la precipita de sus disoluciones; es insoluble en la potasa y la sosa.

La magnesia anhidra tiene por fórmula:

$$MgO.$$

Puesta en contacto con agua, no desprende calor; pero se une gradualmente con ella formando un monohidrato que se representa por la fórmula:

$$MgO+HO.$$

Por medio del calor se le puede hacer perder este equivalente de agua y reducirla al estado de óxido anhidro.

La magnesia se emplea como contraveneno del ácido arsenioso, formando con este último una combinacion insoluble que no ejerce por lo tanto accion sobre la economía animal.

§ 627. El *cloruro de magnesio* se obtiene haciendo pasar una corriente de cloro seco por una mezcla de carbon y de magnesia calentada al rojo: y tambien haciendo reaccionar el ácido clorídrico sobre el hidrocarbonato de magnesia; en cuyo caso se hidrata evaporándolo hasta sequedad y se depositan cristales que tienen por fórmula:

$$MgCl+5HO.$$

Este compuesto tiene sabor amargo; es muy delicuescente. El alcool disuelve la mitad de su peso.

El cloruro de magnesio hidratado se descompone bajo la influencia del calor, desprendiendo ácido clorídrico y dejando por resíduo la magnesia. A esta descomposicion debe referirse la presencia del ácido clorídrico en las últimas porciones recojidas en la destilacion del agua.

§ 628. El magnesio se une igualmente con el bromo y el yodo, formando combinaciones que tienen bastante analogía con el cloruro hidratado.

SULFATO DE MAGNESIA.

§ 629. Esta sal existe en disolucion en algunas aguas minerales y especialmente en las de Sedlitz, de Pullna en Bohemia y de Epsom en Inglaterra. Se emplea frecuentemente en medicina como purgante. La formacion del sulfato de magnesia parece resultar de la reaccion del sulfato de cal sobre la caliza magnesiana; tal es al menos el resultado que se obtiene poniendo en digestion aguas cargadas de sulfato de cal sobre carbonato de magnesia. Se puede estraer de las aguas que le contienen sometiéndolas á una evaporacion espontánea ó concentrándolas por el calor.

El sulfato de magnesia puede obtenerse igualmente tratando con ácido sulfúrico el carbonato de magnesia natural ó las calizas muy ricas en magnesia, como por ejemplo, la dolomía.

El sulfato de magnesia cristaliza á la temperatura ordinaria en forma de prismas prolongados que tienen por fórmula:

$$MgO,(SO^3+7HO.)$$

Si la cristalizacion se verifica á una temperatura elevada, los cristales contienen 6 equivalentes de agua; á una temperatura inferior á 0, se obtienen mas gruesos que se representan por

$$MgO,SO^3+12HO.$$

El sulfato de magnesia tiene un sabor muy amargo. Es eflorescente: por la accion del calor esperimenta la fusion acuosa: á 240° retiene todavía 1 equivalente de agua que se le puede hacer perder á una temperatura mas elevada sin descomponerle: se funde al calor rojo.

El sulfato de magnesia es susceptible de combinarse con los sulfatos alcalinos, dando orígen á sales dobles que cristalizan con facilidad. Se encuentran en las aguas madres de las salinas cristales de sulfato doble de magnesia y potasa cuya fórmula es:

$$MgO,SO^3+KO,SO_3+6HO$$

y que no difieren de la sal cristalizada á la temperatura ordinaria mas que en que 1 equivalente de agua se halla reemplazado en ellos por otro de sulfato alcalino.

§ 630. Los *silicatos de magnesia* son muy numerosos, generalmente se combinan con el agua; los mineralogistas los conocen con nombres diferentes, tales como los de *espuma de mar, talco* y *serpentina*, que es un silicato de magnesia combinado con el hidrato de la misma base. El *perdoto*, la *piroxena* y el *anfibol* que constituyen rocas primitivas, son silicatos de magnesia combinados con otros silicatos.

§ 631. El *carbonato de magnesia* existe enteramente formado en la naturaleza: se encuentra en masas compactas, tambien cristalizado en romboedros perfectamente isomorfos con el espato de Islandia. M. de Senarmont ha llegado á reproducirle recientemente por doble descomposicion. Se encuentra tambien combinado con el carbonato de cal. Los mineralogistas le dán en este caso el nombre de *dolomía*, y tiene por fórmula:

$$CaO,CO^2+MgO,CO^2.$$

Haidinger ha puesto en claro la formacion de este producto por medio de la esperiencia siguiente. Si se calienta en un tubo de vidrio cerrado a la lámpara

una mezcla de carbonato de cal y de sulfato de magnesia disuelto en agua, se forma dolomía y sulfato de cal. Hemos visto anteriormente, § 629, que á una baja temperatura se produce el fenómeno inverso.

El carbonato de magnesia es insoluble en agua: puede obtenerse en los laboratorios echando un carbonato alcalino en la disolucion de una sal de magnesia, con lo que se forma un precipitado blanco que es un hidrocarbonato magnesiano. Se encuentra en el comercio en forma de panes cuadrados muy lijeros, con el nombre de *magnesia blanca* (*magnesia alba*). Este hidrocarbonato tiene por fórmula:

$$3(MgO,CO^2)+MgO,HO.$$

Puede obtenerse un bicarbonato de magnesia haciendo pasar una corriente de ácido carbónico hasta que se disuelva completamente en agua que tenga en suspension carbonato de magnesia: se obtiene en esta circunstancia bicarbonato de magnesia. La disolucion de este bicarbonato, abandonada al aire, deja desprender una parte de su ácido carbónico y se deposita carbonato de magnesia hidratado.

§ 632. El *fosfato de magnesia* producido por doble descomposicion tiene por fórmula:

$$(2MgO,HO)PhO^5+Aq.$$

Si en esta sustancia se reemplaza la molécula de agua básica por una molécula de óxido de amonio, se obtiene un compuesto que se deposita gradualmente en la putrefaccion de la orina y que se encuentra además en muchos cálculos urinarios. La composicion de este fosfato se representa por la fórmula:

$$(2MgO,AzH^4O)PhO^5+Aq.$$

Esta sal ofrece mucho interés en la análisis química, porque generalmente bajo esta forma se precipita la magnesia de sus disoluciones para dosificarla.

CARACTÉRES DISTINTIVOS DE LAS SALES DE MAGNESIA.

§ 633. Las sales de magnesia tienen un sabor amargo muy pronunciado.

Sus disoluciones dan:

Con los bicarbonatos de potasa ó sosa, ningun precipitado en frio, precipitado de carbonato en caliente.

Con los carbonatos alcalinos néutros, precipitado blanco de hidrocarbonato de magnesia.

Con la potasa ó la sosa, precipitado blanco de hidrato insoluble en un esceso de reactivo.

El amoniaco dá con una disolucion néutra un precipitado blanco idéntico al precedente. Si el líquido contiene una sal amoniacal, ó bien si está suficientemente ácido para formar con el amoniaco una sal amoniacal, no se produce precipitado.

El carbonato de amoniaco no precipita en frio las sales de magnesia; la precipitacion es muy incompleta en caliente.

El fosfato de sosa, en presencia de sales amoniacales dá un precipitado cristalino de fosfato amoniaco-magnesiano.

Por último al soplete las sales de magnesia humedecidas con azoato de cobalto, dan por calcinacion una masa de color de carne.

ALUMINIO.

§ 634. Puede obtenerse el aluminio por dos métodos aplicables á la estraccion de todos los metales de este grupo. El primero y mas antiguo que hemos indicado, § 623, y cuyo descubrimiento se debe á M. Vohler, consiste en des-

componer el cloruro de aluminio anhidro por el potasio, poniendo estas sustancias por capas alternativas en un crisol de platino calentado á la temperatura de la lámpara. Este método, modificado y aplicado recientemente por M. Deville en gran escala, le ha facilitado el estudio tan completo como es posible, de las propiedades de este curioso metal. El segundo procedimiento calcado sobre el método de preparacion del magnesio, ideado por M. Bunsen y que consiste en hacer obrar la pila sobre el cloruro doble de sodio y aluminio, ha permitido igualmente á M. Deville procurarse este metal en gran cantidad.

Vamos á describir sucesivamente ambos métodos con bastantes detalles para que puedan comprenderse claramente.

§ 635. Para obtener el aluminio por medio del sodio se toma un tubo grueso de vidrio de unos 4 centímetros de diámetro, en el que se introducen 200 ó 300 gr. de cloruro de aluminio aislado entre dos tapones de amianto; despues se hace llegar por uno de los estremos del tubo una corriente de hidrógeno enteramente exento de aire y bien seco. Se calienta en la corriente de gas el cloruro de aluminio con algunas áscuas para desalojar el ácido clorídrico asi como tambien los cloruros de azufre y de silicio de que siempre está impregnado. En seguida se introducen en el tubo capsulitas ó barquillas de porcelana, lo mas grandes que sean posibles, que cada una contenga algunos gr. de sodio préviamente aplastado entre dos papeles de filtro bien secos. Lleno el tubo de hidrógeno, se funde el sodio, se calienta el cloruro de aluminio que destila y se descompone en contacto del metal alcalino con una incandescencia que se vá moderando hasta hacerla cesar. La operacion queda terminada cuando todo el sodio ha desaparecido, y el cloruro de sodio formado ha absorvido suficiente cloruro de aluminio para saturarse.

Se sacan las barquillas del tubo de vidrio y se introducen en otro tambien grueso de porcelana provisto de una alargadera, por el cual se hace pasar una corriente de hidrógeno seco, y despues se calienta al rojo vivo. El cloruro de aluminio que es muy volátil, destila sin descomponerse, se recoje en la alargadera y terminada la operacion se halla reunido en botoncitos todo el aluminio: en seguida se lava en agua para separar un poco de sal y de silicio que se hayan formado á espensas de la vasija. Por último, para reducir todos los botoncitos á uno solo, se funde el cloruro de aluminio y de sodio en un crisol de porcelana, y cuando han desaparecido los vapores de ácido clorídrico se introduce el aluminio y se calienta hasta una temperatura próxima á la fusion de la plata, con lo cual se obtiene el boton que se desea y se deja enfriar. Se separa el fundente por decantacion, y cuando el aluminio está completamente frio se lava con agua para quitar el cloruro doble adherido á su superficie. El aluminio obtenido asi es sumamente puro. En el caso en que contenga algunas sustancias estrañas, aconseja M. Deville, para privarle de ellas, que se caliente con nitro á la temperatura de un horno de ensayo.

§ 636. Para obtener el aluminio con la pila se opera del modo siguiente: Se calientan en una cápsula á la temperatura de 200° próximamente, 2 partes de cloruro de aluminio y 1 de sal marina seca y pulverizada. La combinacion se efectúa bien pronto con desprendimiento de calor y se obtiene un líquido muy fluido que se somete á la accion de la pila.

Para ello se toma un crisol de porcelana bañada que se mete en otro de barro, cubriendo ambos con una tapadera que tenga una hendidura longitudinal, por la que pueda pasar una lámina de platino ancha y gruesa que sirva de electrodo negativo, y otro agujero mas ancho en el que entre á frote una vasija porosa que se sostiene sin que toque al fondo del crisol y en la que se pone un cilindro de carbon que sirva de elemento electro-positivo. Esta vasija tiene tambien el objeto de retener las partículas de carbon que al desprenderse se mezclarian con el aluminio formado.

Convenientemente dispuesto el aparato, se hace llegar la corriente eléctrica producida por dos elementos de la pila de Bunsen á través del cloruro de aluminio y sodio que se mantiene fundido constantemente. El aluminio que se produce se deposita sobre la lámina de platino, y cuando está suficientemente cargada del depósito metálico y salino se quita del crisol para desprenderle y se introduce de nuevo la lámina en la corriente.

Cuando se ha obtenido de este modo suficiente cantidad de metal bruto, se introduce en un crisol de porcelana metido en otro de barro y se funde. Despues de frio se trata con agua que disuelve la sal marina y se obtiene un polvo metálico gris que se funde en veces para reducirle á botones, empleando como fundente el cloruro doble de aluminio y sodio.

§ 637. El aluminio es un metal de hermoso color blanco que presenta un viso algo azulado parecido á la plata. Es muy ductil y maleable, pudiendo estirarse en alambres muy delgados y sumamente tenaces. Tiene una sonoridad notable que no se nota en ningun otro metal simple y que solo presentan algunas aleaciones. Frotándole entre los dedos exhala un olor muy leve ferruginoso. Conduce muy bien la electricidad, siendo comparable á la plata bajo este punto de vista. Es un metal muy fusible, y su punto de fusion es intermedio entre el del zinc y el de la plata.

La densidad del aluminio es igual á 2,56, y aumenta laminándole hasta 2,67, lo cual esplica las diferencias que se observan entre las propiedades del metal segun está recocido ó crudo.

El oxígeno, lo mismo que el aire, no le hace esperimentar alteracion alguna sensible á la temperatura ordinaria ni tampoco á una temperatura elevada, de modo que puede someterse á la mas alta que se desarrolla en un horno de copela sin temor de oxidarle.

El agua no ejerce accion sobre el aluminio á la temperatura ordinaria ni tampoco á la de la ebulicion. No la descompone á la temperatura rojo-oscura, pero sí á una mucho mas elevada, cubriéndose la superficie del metal de una película muy delgada de alúmina.

Tampoco el ácido azoótico débil ó concentrado obra á la temperatura ordinaria sobre el aluminio. Le ataca muy débilmente á la de la ebulicion. Lo mismo sucede con el ácido sulfúrico.

El verdadero disolvente del aluminio es el ácido clorídrico débil ó concentrado. La disolucion es rápida y la accion muy enérgica. El ácido clorídrico gaseoso le ataca igualmente y produce cloruro de aluminio muy volátil. El hidrógeno sulfurado no ejerce ninguna accion sobre el aluminio.

Puesto en contacto con una disolucion muy diluida de potasa ó sosa, se observa un desprendimiento de hidrógeno formándose alúmina. Es inatacable por los álcalis monohidratados.

El aluminio, lo mismo que el hierro, no forma aleacion con el mercurio: fundiéndole, apenas toma algunos vestigios de plomo que se separan por enfriamiento y que se vuelven á hallar en la parte inferior del boton de aluminio. Dá aleaciones con el cobre muy ligeras, muy duras y quebradizas. Se une igualmente con el hierro y la plata.

Forma con el carbono, y sobre todo con el silicio, una combinacion análoga á la fundicion, que es gris, granujienta, quebradiza y susceptible de cristalizar.

Las interesantes propiedades que acabamos de referir permiten sacar un partido muy ventajoso de este metal en las aplicaciones, cuando pueda obtenerse de un modo verdaderamente industrial.

ALÚMINA.

§ 638. El aluminio forma con el oxígeno una sola combinacion conocida hace mucho tiempo con el nombre de *alúmina.*

Este óxido, combinado en diversas proporciones con la sílice, constituye los importantes productos llamados *arcillas*, y entra tambien en la composicion de un gran número de minerales.

Muchas piedras preciosas empleadas en joyería, y entre otras el *rubí* y el *zafiro*, no son mas que alúmina teñida con algunos óxidos metálicos. Lo mismo sucede con el *corindon*, que es alúmina pura, incolora y cristalizada, y el *esmeril* que debe su color al óxido de hierro. Todas estas sustancias son inatacables por los ácidos y los álcalis lo mismo que la alúmina calcinada.

La alúmina puede obtenerse anhidra y en combinacion con el agua. Es fácil procurársela bajo esta última forma descomponiendo el sulfato de alúmina ó el alumbre en disolucion en el agua por amoniaco, ó mejor, por el carbonato de amoniaco; con lo que se forma un precipitado gelatinoso que es alúmina hidratada. Si se calienta hasta una temperatura próxima al rojo, pierde su agua de hidratacion y forma entonces alúmina anhidra.

Tambien puede obtenerse directamente la alúmina anhidra descomponiendo por el calor el sulfato de alúmina y de amoniaco ó el alumbre amoniacal, con lo que queda en el crisol que ha servido para verificar la calcinacion una materia blanca muy ligera que es alúmina anhidra. En el § 271 hemos indicado cómo Ebelmen se ha procurado este óxido cristalizado.

La alúmina hidratada es insoluble en agua: se disuelve fácilmente en los ácidos, asi como tambien en una disolucion de potasa ó de sosa: en este último caso, si se evapora lentamente el líquido, se obtiene un compuesto cristalino, cuya fórmula es:

$$KO,Al^2O^3.$$

y que es aluminato de potasa.

La solubilidad de la alúmina en el amoniaco es muy débil, sin embargo, no podria usarse este reactivo para precipitar la alúmina si se tratase de dosificarla: es menester en este caso emplear el carbonato ó el sulfidrato de amoniaco, que no ejercen ninguna accion disolvente sobre la alúmina.

La alúmina anhidra y calentada al rojo se vuelve insoluble en los ácidos y en la potasa ó sosa.

La alúmina hidratada se une con las materias colorantes de orígen orgánico, produciendo compuestos de colores muy variados que en pintura se emplean con el nombre de *lacas*.

§ 639. La alúmina es infusible al fuego de forja mas violento, pero se funde á la temperatura producida por el soplete de gas hidrógeno y oxígeno. Sometiendo el alumbre, mezclado con una pequeña cantidad de cromato de potasa, á la accion de esta temperatura, se obtienen verdaderos rubíes artificiales, pero de un tamaño sumamente pequeño para poder sacar de ellos algun partido.

La alúmina mezclada con sílice, un poco de óxido de hierro y de carbonato de cal, constituye los terrenos llamados *arcillosos*.

Una mezcla de sílice y alúmina con vestigios de óxido de hierro, forma la base de todas las arcillas, sustancias que deben á la alúmina la propiedad que tienen de formar una pasta con el agua.

La alúmina tiene por fórmula:

$$Al^2O^3.$$

El hidrato de alúmina se encuentra en la naturaleza, y los mineralogistas le designan con el nombre de *gibsita* y de *diaspora*.

§ 640. El *cloruro de aluminio* se obtiene haciendo pasar una corriente de cloro seco por una mezcla de alúmina y de carbon calentado al rojo.

Para ello se toma alúmina calcinada y carbon en polvo fino, formando con ellos y un aceite fijo una pasta espesa que se calienta en un crisol de barro. El producto reducido á bolitas se introduce en una retorta de gres tubulada (figura 59), cuidando de que no esté vidriada por su interior (1). Cuando se ha

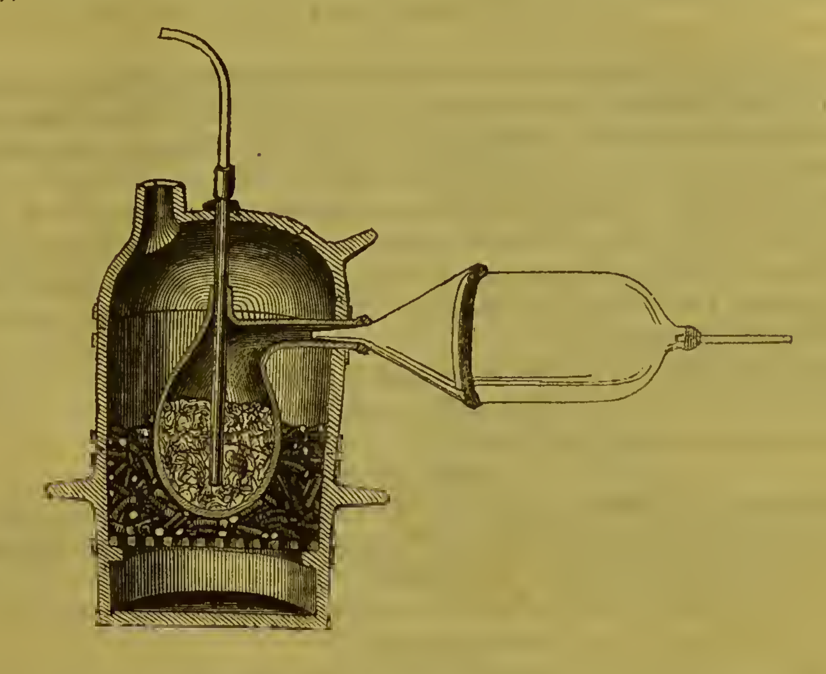


Figura 59.

calentado la retorta al rojo oscuro se hace pasar una corriente de cloro muy rápida que desaloja primero el agua de los aparatos y produce en seguida el cloruro de aluminio. Se recoje entonces el producto formado. El recipiente que se emplea es una campana de vidrio con un tubo que penetra en el cuello de la retorta. La parte abierta de la campana se tapa con un embudo, cuya estremidad mas ancha se mantiene unido á ella por medio de un lodo ó una tira de papel encolado. Para que no se obstruya el tubo de la campana es menester calentarla fuertemente durante la operacion y por consiguiente hacer que el cuello de la retorta que sale del horno no tenga mas que 5 ó 6 centímetros de longitud. Por medio de este aparato pueden prepararse grandes cantidades de cloruro de aluminio. Es menester tener mucho cuidado de encender el chorro de vapor de óxido de carbono que sale del aparato á causa de las propiedades tóxicas de este gas.

§ 641. El *cloruro de aluminio* se presenta en forma de láminas cristalinas incoloras, semitrasparentes cuando está puro, pero generalmente teñidas de color amarillo verdoso en razon de una pequeña cantidad de cloruro de hierro. Esparce humos al aire absorviendo su humedad y se liquida. Se disuelve en agua produciendo ruido y calor, y se volatiliza á una temperatura algo superior á 100 grados.

Se representa por la fórmula:

$$Al^2Cl^3.$$

§ 642. El *bromuro de aluminio* se obtiene por un procedimiento semejante. No se conoce el yoduro anhidro.

§ 643. El aluminio arde en el vapor de azufre y produce un sulfuro cuya composicion corresponde á la de la alúmina. El agua le descompone brúsca-

(1) Estas retortas se han empleado por Ebelmen para preparar el cloruro de silicio.

mente desprendiendo calor, se deposita alúmina y se desprende el gas sulfídrico.

De todas las sales de alúmina las mas importantes son el sulfato y el silicato.

SULFATO DE ALÚMINA.

§ 644. La alúmina gelatinosa se disuelve fácilmente en el ácido sulfúrico y forma una sal muy soluble, delicuescente, que cristaliza con mucha dificultad. Esta sal se obtiene en grande calentando el silicato de alúmina conocido con el nombre de *kaolin* con ácido sulfúrico concentrado.

Es blanca, muy delicuescente, enrojece el tornasol y se disuelve en un peso de agua menor que el suyo. Cristaliza unas veces en hojas delgadas, otras en penachos sedosos. Bajo la influencia del calor pierde su agua de cristalizacion y se reduce á polvo. Un calor elevado la descompone enteramente, quedando entonces la alúmina por resíduo.

En estado cristalino, el sulfato de alúmina tiene por fórmula:

$$3SO^3,Al^2O^3+18HO.$$

El sulfato anhidro tiene por fórmula:

$$3SO^3,Al^2O^3.$$

La naturaleza nos ofrece otra especie de sulfato de alúmina conocido con el nombre de *websterita*. Es un sub-sulfato que se representa por la fórmula:

$$SO^3,Al^2O^3.$$

ALUMBRES.

§ 645. Con este nombre se designan compuestos representados por la fórmula general:

$$3SO^3,M^2O^3+SO^3,MO+24HO.$$

Mezclando disoluciones concentradas de sulfato de potasa y de sulfato de alúmina se depositan bien pronto, sobre todo cuidando de agitar el líquido con una varilla, cristalitos octaédricos cuya fórmula es:

$$SO^3,KO+3SO^3,Al^2+O^3 24\ HO$$

que son alumbre de base de potasa.

Operando sobre masas algo considerables, pueden obtenerse cristales voluminosos porque se entrelazan unos con otros. Generalmente se presenta en forma de octaedros. El alumbre es mas soluble en caliente que en frio. Sometido á la accion del calor se funde en su agua de cristalizacion, y despues se deseca en una masa blanca porosa que tiene la forma de un hongo. El alumbre calcinado así no contiene agua y es muy ávido de ella; se emplea algunas veces para cauterizar.

A una temperatura elevada se destruye, dejando por resíduo aluminato de potasa. Calentado con carbon forma un piróforo muy inflamable.

§ 646. El alumbre puede obtenerse:

1.° Por la union directa del sulfato de alúmina y el de potasa, como hemos dicho anteriormente.

2.° Esponiendo al contacto del aire esquistos arcillosos impregnados de piritas de hierro. Se forman á la vez por la absorcion del oxígeno atmosférico sulfato de hierro y sulfato de alúmina. Si la materia es demasiado compacta y pobre en principios combustibles, se la mezcla con ulla, leña menuda, fagínas, etc., y se forman montones muy grandes á los que se prende fuego por su centro y se conduce la combustion con lentitud. Se lixivian las cenizas y despues se evaporan. El sulfato de hierro cristaliza primero, mientras que el sulfato de alúmina que es mucho mas soluble queda en las aguas madres: basta mezclarle con sulfato de potasa para obtener el alumbre.

3.° En Italia se prepara un alumbre conocido con el nombre de *alumbre de Roma*, calcinando un compuesto llamado *alunita ó piedra de alumbre.*

Su fórmula es:

$$3(SO^3,Al^2O^3)+SO^3,KO+9HO.$$

Por la calcinacion se desprende el agua; 2 equivalentes de alúmina se separan y queda entonces una mezcla de alúmina y alumbre comun.

$$2Al^2O^3+(3SO^3,Al^2O^3+SO^3,KO)$$

que puede separarse por medio del agua que no disuelve mas que el alumbre. Este alumbre retiene siempre un ligero esceso de alúmina y cristaliza en cubos.

Añadiendo potasa en cantidad conveniente al alumbre, se obtiene un precipitado que tiene la composicion de la alunita.

Puede obtenerse otro alumbre reemplazando el sulfato de potasa por el de amoniaco.

Su fórmula es:

$$3SO^3,Al^2O^3+SO^3,AzH^4O+24HO.$$

Y reemplazando la alúmina por el peróxido de hierro, el óxido de cromo, el sesquióxido de manganeso, etc., se obtiene una série de compuestos que tienen la misma constitucion que el alumbre y que se representan por las fórmulas:

$$3SO^3,Fe^2O^3+SO^3,KO+24HO$$
$$3SO^3,Cr^2O^3+SO^3,KO+24HO$$
$$3SO^3,Mn^2O^3+SO^3,KO+24HO$$

Los tintoreros emplean el alumbre para fijar sobre las telas las materias colorantes de orígen orgánico que son solubles en agua. Se usa en el estampado de los tejidos, el encolado de los papeles, para clarificar las aguas, etc.,

ARCILLAS Y ALFARERÍA.

§ 647. Se dá el nombre de *arcillas* á combinaciones en proporciones variables de sílice y alúmina.

Estas arcillas cuando están puras tienen los siguientes caractéres. Se diluyen fácilmente en agua, reduciéndose á una especie de papilla que forma una pasta consistente, untuosa, que se amasa entre los dedos y conserva bien la forma que se le dá. En una palabra, esta materia tiene una considerable plasticidad. Desecada la pasta se conserva sólida, y si se calienta al rojo se vuelve tan dura que puede dar chispas con el eslabon, pero en este caso no se amasa con el agua.

No solo la accion del fuego endurece las arcillas, sino que les hace esperimentar una disminucion de volúmen que se llama *merma*, en cuyo caso pierden el agua que, sin embargo, no pueden abandonar enteramente mas que á un fuego fuerte.

Cocida ó desecada simplemente la arcilla se adhiere fuertemente á la lengua, propiedad que depende de que esta sustancia está atravesada por una infinidad de canales capilares que absorviendo el agua que lubrifica la lengua, producen un verdadero vacío y determinan una adherencia mayor ó menor entre ella y el objeto.

Además de la sílice y la alúmina, las arcillas contienen óxidos de hierro y de manganeso, potasa, sosa ó cal, en cuyo caso se funden á una temperatura elevada.

Se distinguen muchas variedades de arcillas. La *colirita*, el *kaolin*, y la *arcilla plástica*, están formadas casi enteramente de sílice y alúmina; son infusibles.

La arcilla *esméctica*, la *figulina* y la *marga* contienen cierta cantidad de óxidos metálicos y pueden fundirse á una temperatura elevada.

Segun la naturaleza de las materias que contienen estas arcillas pueden

servir para la fabricacion de ladrillos, de vidriado ordinario, de loza y de porcelana fina.

§ 648. En razon de su considerable plasticidad y del endurecimiento que adquiere cuando se cuece, la arcilla forma la base de todos los objetos de alfarería, pero al lado de estas cualidades tan preciosas hay dos propiedades que impiden que sirva para los de uso diario en las artes ó en la economía doméstica. La primera es la contraccion mayor ó menor que esperimentan cuando se cuecen, lo cual hace que se deformen las vasijas hechas con esta sustancia; la segunda es su porosidad que haria que exudasen al través de ellas los líquidos contenidos dentro.

El primer inconveniente se hace desaparecer añadiendo á la arcilla una sustancia designada con el nombre de *cimento*, que disminuyendo su plasticidad hace que la contraccion sea menos considerable, el segundo dándoles un baño vitrificable, verdadero barniz que las hace impermeables.

Se necesita pues para fabricar todo objeto de alfarería emplear una arcilla y una sustancia desengrasante que mezcladas constituyen la pasta para modelarle, y además un barniz ó cubierta que le hace impermeable y dá á su superficie mas brillo y mejor apariencia.

§ 649. Los objetos de alfarería se dividen en dos grandes clases: la primera comprende todos aquellos cuya pasta se reblandece al cocerse y despues se vuelve compacta é impermeable á los líquidos: tales son las diversas especies de porcelana y los grés cerámicos. A la segunda pertenecen todos aquellos cuya pasta queda porosa despues de cocida como las lozas y vidriado comun, que generalmente se designan con el nombre de barros *cocidos*.

La base de la porcelana es el kaolin, silicato de alúmina que proviene de la descomposicion de las rocas feldspáticas y de los granitos muy ricos en feldspato. Este último es un silicato doble de alúmina y potasa que desagregándose bajo la influencia del aire y del agua se separa en silicato alcalino y silicato térreo; el silicato de potasa le arrastran las aguas al terreno para dar á los vegetales la potasa necesaria para su desarrollo, mientras que el silicato de alúmina que queda aislado, constituye el kaolin.

Para utilizar este kaolin se empieza por reducirle á un estado de suma division, resultado que se consigue triturándole entre piedras ó levigándole. Para ello, el polvo que resulta de la trituracion se agita en cubas llenas de agua; las partes mas gruesas caen al fondo y las mas ténues quedan en suspension formando un cieno muy claro. Este último se decanta en una segunda cuba donde deja todavia depositar granos gruesos y despues en otra tercera en que se abandona al reposo. Se decanta el agua clara y en seguida se deseca el cieno que ocupa el fondo de la cuba.

Si el kaolin contiene arena cuarzosa, basta mezclarle con feldspato para formar la tierra de porcelana. En el caso en que no la contenga, es suficiente añadirle una porcion conveniente, asi como tambien de carbonato de cal.

En Sevres se emplean las proporciones siguientes:

	PASTA DE VAJILLA.	PASTA DE ESCULTURA.
Kaolin lavado.	64,0	62,0
Creta de Bougival.	6,0	4,0
Arena de Aumont.	20,0	17,0
Arena feldspática.	10,0	»
Feldspato cuarzoso.	»	17,0
	100,0	100,0

Las materias que sirven para hacer la pasta se mezclan íntimamente y despues se les dá la consistencia necesaria para trabajarlas. Una vez que la pasta

ha adquirido la solidez conveniente, se malaxa por mucho tiempo para tener una materia perfectamente homogénea. Esta operacion se ejecuta generalmente en grandes cubas, haciendo que pise la masa un hombre con los pies desnudos, de aquí el nombre de *pisado* con que se designa. Puede llegarse al mismo resultado batiéndola fuertemente despues de reducida primero á bolas, por cuyo medio lo mismo que por el anterior, se hacen desaparecer las burbujitas de aire que pudieran quedar en lo interior y que echarian á perder los objetos.

Por último, se termina esta larga série de preparaciones por otra operacion llamada *podrido*, que es una especie de fermentacion que se hace sufrir á la masa con el objeto de destruir la materia orgánica que se halla en todas las arcillas. Al descomponerse esta materia hace descomponer con ella los sulfatos que de este modo se convierten en sulfuros. A su vez estos últimos son destruidos por el ácido carbónico de la atmósfera desprendiendo ácido sulfídrico, lo cual esplica el olor fétido que exhalan estas pastas.

§ 650. Cuando la pasta ha adquirido suficiente homogeneidad se procede á labrarla, es decir, á la operacion que consiste en dar á los objetos la forma á propósito para las artes ó la economía doméstica.

A estos resultados se llega por tres métodos distintos, á saber:

1.° El trabajo á torno.
2.° El modelado por impresion.
3.° El vaciado.

En el trabajo á torno, el obrero emplea un aparato que consiste en un eje vertical terminado por ambos estremos en dos discos horizontales. Empieza por poner sobre el disco superior la pasta que va á trabajar y despues con el pié dá al disco inferior un movimiento de rotacion mas ó menos rápido, trabajando la pasta entre los dedos para darle aproximadamente la forma que deba tener. Este primer trabajo que se llama *tirado*, no dá nunca al objeto una forma bastante perfecta para que pueda inmediatamente cocerse. Es menester sujetarle á una nueva operacion que se designa con el nombre de *torneado*. En esta segunda fase del trabajo, el obrero dá la última mano al objeto con un instrumento cortante, procediendo del mismo modo que los torneros de madera, por cuyo medio quedan bien limpios los contornos del objeto y además se le deja el grueso conveniente.

En el modelado por impresion se emplean moldes formados de una materia absorvente, de yeso por ejemplo, por medio de los cuales se quita á la pasta su esceso de agua dándole siempre la forma aproximada que debe tener el objeto, y cuando por la esposicion al aire ha adquirido cierta desecacion, se concluye á torno como precedentemente.

Por último, hace algunos años que se emplea un método que antes servia esclusivamente para la fabricacion de tubos de porcelana, y que se conoce con el nombre de *vaciado*. Este método consiste en echar en un molde poroso, de yeso por ejemplo, una papilla mas ó menos líquida de pasta cerámica y dejarla en él por cierto tiempo. El molde absorve el agua, mientras que la pasta se adhiere á las paredes formando una capa tanto mas espesa cuanto mas tiempo haya estado en el molde. Si esta capa no ha adquirido la primera vez el grueso conveniente, se le añade nueva cantidad de la pasta líquida á que se dá el nombre de *muga*. Obrando á su vez la primera capa como materia absorvente, se aumentará con la segunda que se adherirá perfectamente, y se concluirá reforzando de este modo la capa esterior del objeto hasta que tenga el grueso conveniente.

§ 651. Los objetos de porcelana obtenidos por estos diversos procedimientos se someten despues de espuestos al aire á una primera coccion, cuyo producto lleva el nombre de *bizcocho*, y que tiene por objeto á la vez de secarlos por cierto

tiempo y darles la consistencia conveniente. Despues de esta operacion presenta la materia cierta dureza, pero es porosa y no puede emplearse sino en casos particulares, bajo esta forma. Entonces es necesario aplicar á su superficie un barniz á que se da el nombre de *cubierta*.

Para la porcelana dura este barniz es un vidrio de base de potasa muy rico en sílice y por consiguiente muy resistente, que se hace con la *pegmatita*, mezcla natural del feldspato y cuarzo. Esta sustancia se funde á una temperatura algo inferior á la que necesita la pasta para cocerse, de modo que se estiende uniformemente sobre la superficie del objeto. Además, este barniz debe presentar una dilatabilidad algo diferente de la de la pasta sobre que se aplica, sin lo cual se hendiria y se producirian, como suele decirse, *ampollas*.

Para la porcelana blanda y las lozas, el baño es un vidrio plomizo, una especie de cristal que siendo mucho mas fusible que el anterior no exige tanto combustible su aplicacion, pero en cambio es menos resistente.

En el caso en que la pasta tenga color, como sucede con las lozas comunes, se le añade cierta cantidad de ácido estáñico, con lo que se obtiene un vidrio opaco, un verdadero esmalte.

Por lo que hace á los barros cocidos propiamente dichos, tales como *ladrillos, tejas, baldosas, estufillas, hornillos, tubos de cañerías, tiestos* y *moldes de azúcar*, no se aplica ningun barniz en su superficie. Estos productos tienen una testura floja, frecuentemente heterogénea, y su pasta está formada generalmente de arcilla mas ó menos gruesa con arena para disminuir su plasticidad.

Cualquiera que sea la naturaleza del baño, siempre se aplica por inmersion. Para ello se pulveriza finamente el vidrio feldspático ó plomizo y despues se purifica levigándole. Dividida asi la materia se pone en suspension en agua mezclada con vinagre, que tiene la propiedad de suspenderla por mas tiempo que el agua pura. El obrero sumerje rápidamente la pieza en ella y la saca casi al momento, la cual siendo muy porosa absorve prontamente el agua y deja depositarse en su superficie la materia vitrificable. Por medio de este procedimiento sumamente sencillo, puede fijarse en la superficie del objeto una capa de barniz de un grueso dado, dependiendo esta proporcion de la duracion de la inmersion y de la cantidad de materia sólida suspendida en el agua. Si para poner adornos despues en la pieza se quiere que no se bañen ciertos puntos, basta cubrirlos con un barniz impermeable antes de sumerjirla; si además se quiere que en ciertas partes tenga menos grueso que en las demás el baño, bastará mojarlas préviamente. En el caso en que las piezas deban cocerse antes de bañarlas, se aplica el vidrio, sea por medio de un pincel ó por irrigacion; porque en efecto, el método anterior no es aplicable en razon de que habiendo perdido su porosidad han perdido tambien su poder absorvente.

Preparadas asi las piezas se ponen en *cajas*, cilindros de barro cocido, abiertos por ambos lados que se colocan en el horno en que se han de cocer. A esta operacion se dá el nombre de *apilado*. (V. las láminas fig. 60.)

Se necesita mucho cuidado de parte del obrero para cargar el horno. Debe procurar que se coloquen el mayor número posible de objetos sin tapar los registros, á fin de que la llama pueda repartirse convenientemente.

Los hornos en que se hace esta operacion se componen generalmente de dos, y algunas veces de tres pisos. En el superior E (fig. 61, V. las láminas) en que es la temperatura mas débil se reducen las piezas á bizcocho, en el inferior ó inferiores E′ E″ se les dá el fuego fuerte. Estos hornos son cilindros verticales y el combustible que sirve para cocer los objetos no se pone como en los hornos comunes en una rejilla situada en la parte inferior, sino que el foco está en la parte esterior del horno y se colocan varios al rededor AA... (V. las láminas, fig. 61, 62 y 63.) A estos focos, cuya llama penetra de lado, se dá el nombre de *hogares*. Despues de cargado el horno se ponen sobre la rejilla G

de cada uno de ellos algunas brasas y encima leña muy seca partida en astillas delgadas y se tapa el cenicero. De este modo el tiro del aire se verifica por el mismo horno que hace veces de chimenea, el aire esterior afluye constantemente por la abertura superior del hogar, y la llama, variando de direccion, se introduce en el horno.

Una vez acabada la cochura, se tapan los hogares para impedir que penetre el aire frio y cuando el horno se ha enfriado enteramente se sacan las piezas.

§ 653. En las piezas de porcelana finas se hacen tambien dibujos ó adornos de color ó metálicos que se aplican con un pincel. Asi pueden ejecutarse pinturas de gran valor, exactamente semejantes á las que se hacen en tela, solo que como estos colores deben fijarse, en la superficie del objeto por medio de la coccion y los óxidos metálicos que se empleasen en este uso podrian modificarse por la accion del calor; este género de pintura difiere de la pintura comun en que en esta última el color empleado no se modifica aplicándole sobre la tela. Estos colores deben satisfacer á las condiciones siguientes:

1.° Deben fundirse á una temperatura inferior á la que pudiese determinar una alteracion de la sustancia, y por lo tanto cambiar el tinte que se desea dar.

2.° Deben adherirse fuertemente al objeto despues de cocido.

3.° Deben tambien conservar un aspecto vítreo.

4.° Ser inalterables por los agentes atmosféricos.

5.° Por último, poseer una dilatabilidad igual sensiblemente á la de la pasta y de la cubierta.

Estas materias vitrificables se dividen en dos categorías: *colores de gran fuego* y *colores de mufla.*

Los colores de gran fuego se aplican sobre el vidriado ó mezclados con él, y pueden cocerse inmediatamente al fuego fuerte del horno de porcelana. Estos colores son:

El óxido de cobalto CoO, que dá hermosos azules.

El sesquióxido de cromo Cr^2O^3, que los dá verdes.

Los sesquióxidos de hierro y manganeso, que producen colores pardos.

El óxido de titano, que forma los amarillos.

El oxídulo de uranio, que dá los negros.

Por el contrario, los colores de mufla no se aplican mas que sobre las porcelanas que han recibido la cubierta. Son verdaderos vidrios que se estienden con un pincel.

Los colores azules se obtienen tambien con el óxido de cobalto.

Los verdes con el protóxido de cobre y el sesquióxido de cromo.

Los amarillos con el sesquióxido de uranio, el cromato de plomo, el sesquióxido de hierro y el antimoniato de potasa.

Los rojos, con el oxídulo de cobre y el sesquióxido de hierro.

Los violados y rosados, con la púrpura de casio.

Los negros, con el oxídulo de uranio ó las mezclas de óxido de cobalto y de manganeso.

El objeto, en cuya superficie se deposita la materia colorante, se introduce en una caja abovedada á que se dá el nombre de *mufla,* elevando despues la temperatura hasta el rojo. Por medio de muestras ó placas de porcelana, revestidas de la materia colorante que se dá á la loza y que se sacan de cuando en cuando, se puede seguir la marcha del fuego, y por consiguiente aumentar ó disminuir el combustible.

Para los vidriados comunes, tales como la loza, se aplican dibujos por impresion por medio de procedimientos análogos á los que se emplean para el grabado.

CARACTÉRES DISTINTIVOS DE LAS SALES DE ALÚMINA.

§ 654. Las sales de alúmina son incoloras, escepto el cromato. Su sabor es astringente.

Sus disoluciones dan:

Con la potasa ó la sosa, un precipitado soluble en un esceso de álcali.

Con el amoniaco, un precipitado casi enteramente insoluble en un esceso de reactivo.

Los carbonatos alcalinos dan el mismo precipitado; en este caso hay desprendimiento de ácido carbónico.

Con el sulfato de potasa ó amoniaco se obtienen cristales de alumbre que se forman prontamente si los líquidos están concentrados.

El ácido sulfídrico no dá ningun precipitado en la disolucion de las sales de alúmina. El sulfidrato de amoniaco dá orígen á un precipitado de alúmina gelatinosa con desprendimiento de ácido sulfídrico.

Al soplete, la alúmina y sus sales humedecidas con algunas gotas de azoato de cobalto, dan una masa de un hermoso azul.

§ 655. El aluminio, á cuyo estudio hemos consagrado la mayor parte de esta leccion, vá á servirnos de intermedio entre los metales alcalinos y térreos que no tienen aplicacion por sí mismos en razon de su demasiada alterabilidad y los metales propiamente dichos que estudiaremos en las lecciones siguientes.

La estraccion de los metales que hemos examinado en las lecciones anteriores necesita ya la intervencion de agentes físicos mas ó menos costosos, tales como la electricidad, ya el uso de sustancias de un escesivo coste; además, hasta ahora al menos, no pueden obtenerse con esos grandes aparatos que emplea la industria, ni por consiguiente preparar tal cantidad de ellos que puedan utilizarse. Por el contrario, los metales de que vamos á ocuparnos posteriormente, aunque en su mayor parte no se encuentran en estado libre, difieren de los precedentes, como podremos cerciorarnos de ello, en que pueden estraerse de sus combinaciones por medio de procedimientos sencillos susceptibles de aplicarse en gran escala. Comenzaremos el estudio de estos metales por el manganeso, el hierro y el cromo, que presentan considerables puntos de analogía con el metal cuya historia acabamos de trazar.

LECCION TRIGÉSIMAQUINTA.

MANGANESO.—HIERRO.

Preparacion del manganeso en los laboratorios.—Estudio de los diversos óxidos de manganeso.—Protóxido, sesquióxido, bióxido.—Ensayo de los manganesos.—Oxido rojo de manganeso.—Acidos mangánico é hipermangánico.—Sulfuro de manganeso.—Cloruro de manganeso.—Sulfato y carbonato de protóxido de manganeso.—Caractéres de las sales de manganeso.=Diversos procedimientos de preparacion del hierro puro en los laboratorios.—Propiedades generales del hierro.—Accion del oxígeno.—Exámen de los diferentes óxidos de hierro.—Protóxido, sesquióxido, óxido magnético.—Acido férrico.—Combinaciones del hierro con el azufre y el cloro.—Sulfatos de protóxido y de sesquióxido de hierro.—Caractéres de las sales de protóxido y de sesquióxido de hierro.

MANGANESO.

§ 656. Este metal, cuya existencia en ciertos minerales manganíferos ya sospechó Scheele en 1774, fué obtenido por Gahn algun tiempo despues reduciendo por el carbon el óxido de manganeso. Tal es el procedimiento que todavía se emplea para su preparacion.

Para ello se calcina fuertemente carbonato de manganeso obtenido por doble descomposicion y se mezcla el óxido que resulta de esta calcinacion con 1/10 de su peso de carbon en polvo muy fino y 1/10 de borax. Colocada la mezcla en un crisol brascado, es decir, en un crisol de barro refractario, cuyas paredes interiores esten cubiertas de una capa gruesa de carbon, se somete á la temperatura mas elevada que pueda producirse en un buen horno de forja por espacio de hora y media. De este modo se obtiene un botoncito de manganeso que contiene carbono y silicio en combinacion, lo cual hace que sea muy ágrio. Puede privársele de ellos calcinándole de nuevo á una temperatura muy elevada con carbonato de manganeso en un crisol de porcelana que se coloca en otro de Hesse, con lo que se quemarán el carbon y el silicio por el oxígeno del óxido.

§ 657. El manganeso tiene un color gris; su testura se parece á la de algunas fundiciones. Al aire húmedo esparce un olor fétido análogo al que exhala la fundicion cuando se la disuelve en un ácido; es algo menos duro que esta

sustancia y la lima le ataca con mas facilidad. Este metal es muy quebradizo y puede fácilmente reducirse á polvo fino por trituracion. Su punto de fusion es casi tan alto como el del hierro: su densidad es 8,013.

El manganeso se oxida al aire húmedo y descompone el agua á 100 grados: para conservarle es necesario ponerle en frascos llenos de nafta ó en tubos cerrados á la lámpara.

El manganeso forma seis combinaciones definidas con el oxígeno, las cuales examinaremos sucesivamente.

PROTÓXIDO DE MANGANESO.

§ 658. El protóxido de manganeso se obtiene calcinando el cloruro con carbonato de sosa y lixiviando en seguida la masa salina con agua: queda por resíduo el protóxido de manganeso.

Puede obtenerse tambien reduciendo por el hidrógeno el bióxido de manganeso ó el carbonato de este metal. El aparato que se emplea se compone de un frasco de dos bocas en el que se ponen sustancias propias para la preparacion del hidrógeno, y de un tubo que tenga una bola en que se introduce la materia que se vá á reducir. Ambas partes del aparato están unidas por un tubo en forma de U, que contiene una sustancia desecante, tal como pomez humedecida con ácido sulfúrico ó cloruro de cálcio en fragmentos. Cuando la reduccion es completa, se cierra á la lámpara la ampolla que contiene el protóxido y puede conservarse indefinidamente en este estado. El óxido preparado asi se presenta bajo la forma de un polvo muy fino, de color verde claro y que se oxida al aire con la mayor facilidad si la temperatura que se emplea no es muy elevada. Por el contrario, si se opera á una temperatura muy alta en un tubo de porcelana calentado al rojo, el óxido que se origina se aglomera y puede quedar espuesto al aire sin absorver el oxígeno. Preparado por uno ú otro procedimiento, el protóxido de manganeso es de un hermoso color verde, se disuelve fácilmente en los ácidos con los que forma sales que están dotadas generalmente de la propiedad de cristalizar: es una base muy enérgica comparable á la magnesia con la que es isomorfa. Si se echa potasa cáustica en la disolucion de una sal de protóxido de manganeso bien puro, se obtiene un precipitado blanco que es hidrato de protóxido de manganeso, el cual absorve con mucha rapidez el oxígeno del aire y se transforma en hidrato de sesquióxido que es pardo.

El protóxido de manganeso se representa por la fórmula:

$$MnO.$$

SESQUIÓXIDO DE MANGANESO.

§ 659. El sesquióxido de manganeso se encuentra en el reino mineral; unas veces cristalizado en rádios delgados, en octaedros; otras en pedazos brillantes tan duros como la piedra de chispa: existe en estado anhidro é hidratado.

Este óxido se obtiene descomponiento á un calor suave el azoato de manganeso. Se desprenden vapores rutilantes y el sesquióxido queda bajo la forma de un polvo de color pardo oscuro. El sesquióxido hidratado se parece mucho en el color al peróxido con el que está mezclado frecuentemente: el medio de reconocer la mezcla consiste en reducirla á polvo fino, el peróxido permanece negro, mientras que el sesquióxido hidratado se vuelve pardo en contacto del aire.

La composicion de este óxido se espresa por la fórmula:

$$Mn^2O^3.$$

BIÓXIDO DE MANGANESO.

§ 660. El bióxido de manganeso, mas conocido generalmente con el nombre de *peróxido de manganeso*, existe en la naturaleza cristalizado en prismas largos, de un color gris oscuro y que presentan brillo metálico.

El hidrato de bióxido se obtiene diluyendo en agua carbonato de manganeso, haciendo pasar por él una corriente de cloro y lavando el precipitado negro que se forma. Se obtiene tambien descomponiendo por agua caliente el manganato de potasa.

El bióxido de manganeso, calentado al rojo, se descompone, deja desprender gas oxígeno y dá un residuo pulverulento de color pardo rojizo. Este último es una combinacion del protóxido de manganeso con el sesquióxido, á que se daba el nombre de *óxido rojo de manganeso* antes que la análisis diese á conocer su naturaleza. En efecto, este óxido Mn^3O^4 puede considerarse como resultante de la union de iguales equivalentes de protóxido y de sesquióxido, y formularse del siguiente modo:

$$MnO,Mn^2O^3.$$

Tratando esta combinacion por el ácido azótico diluido, el protóxido se disuelve y el sesquióxido queda por residuo.

El bióxido de manganeso se emplea en la preparacion del cloro y del oxígeno.

Su composicion se representa por la fórmula:

$$MnO^2.$$

§ 661. El bióxido de manganeso pertenece á la clase particular de compuestos que hemos designado con el nombre de *óxidos singulares*, es decir, que no se conduce ni como una base ni como un ácido. Si se le quita un equivalente de oxígeno se forma una base poderosa; si por el contrario, se le añade, se transforma en un verdadero ácido, como lo espresan las ecuaciones siguientes:

$$MnO^2+SO^3,HO=SO^3,MnO+O+HO.$$
$$MnO^2+KO,HO+O=MnO,^3KO+HO.$$

Tratado por el ácido clorídrico este compuesto no produce el cloruro correspondiente y deja por lo tanto desprender cloro. En efecto, tenemos:

$$MnO^2+2ClH=MnCl+2HO+Cl.$$

En el § 207 hemos aprovechado semejante propiedad para la preparacion de este gas. Tambien se utiliza en las artes para este uso, y por consiguiente para la preparacion de los hipocloritos, que se emplean para blanquear las telas de algodon, de cáñamo y de lino. Pero el óxido de manganeso que nos ofrece la naturaleza puede contener sustancias estrañas incapaces de producir cloro por la accion del ácido clorídrico: de donde se deduce que dos ejemplares de óxido natural podrán dar cantidades muy diferentes de este gas, y por lo tanto tendrán un valor comercial muy distinto. Es, pues, muy importante para el comprador poder apreciar con exactitud la proporcion de peróxido puro existente en un óxido dado.

§ 662. Se debe á Gay-Lussac un método fundado en la apreciacion de la cantidad de cloro que puede producir un manganeso dado. La esperiencia y los cálculos de equivalentes demuestran que un peso de 3 gr. 98 de bióxido de manganeso perfectamente puro, tratado con un esceso de ácido clorídrico, desprende 1 litro de cloro puro y seco á la temperatura de 0° bajo la presion de $0^m,760$: si pues el manganeso que se somete al mismo tratamiento no produce mas que 3/4 de litro de cloro, deberá necesariamente deducirse que no contiene mas que 75 por 100 de bióxido puro. Por consiguiente, para obtener con este óxido la misma cantidad de cloro que produciria 1 quilóg. de óxido puro, será necesario tomar un peso igual á $\frac{100}{75}$= 1 quil, 33.

Esta proporcion de cloro desprendido puede valuarse por dos métodos. El

primero consiste en introducir en un matracito (fig. 64) 3 gr. 98 del óxido que va á ensayarse y echar encima 25 ó 30 cent. cúbicos de ácido clorídrico del comercio, despues de lo cual se tapa el matráz con un corcho atravesado por un tubo encorvado, formando un ángulo de cerca de 45° y cuyo brazo libre debe tener unos 0m, 60 de largo. Este último se introduce en el cuello de un balon de cerca de 1|2 litro, que contenga una disolucion muy diluida de potasa cáustica y se calienta gradualmente el matráz; á medida que el cloro se desprende es absorvido por el líquido alcalino. Cuando ha cesado el desprendimiento, se hace hervir el líquido del matráz á fin de desalojar por medio del vapor de agua los últimos vestigios de cloro en el balon. Se echa entonces el contenido de este en una probeta que marque 1 litro en un punto dado, y se añade gradualmente agua hasta que el líquido ocupe este volúmen; despues se procede á un ensayo clorométrico.

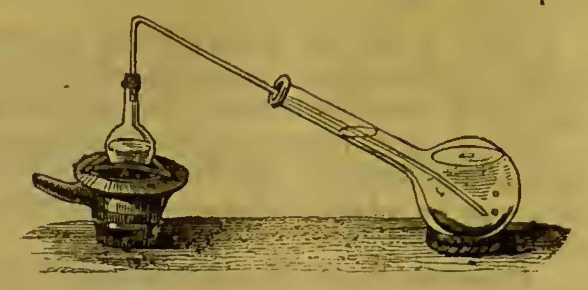


Figura 64.

El líquido alcalino puede reemplazarse por una disolucion de ácido sulfuroso enteramente privada de ácido sulfúrico. Al llegar el cloro al seno de este líquido verifica la descomposicion del agua, se apodera de su hidrógeno, mientras que dirijiéndose el oxígeno sobre el ácido sulfuroso le transforma en ácido sulfúrico. Añadiendo á este líquido un esceso de una disolucion de sal de barita, é hirviéndole para desalojar el esceso de ácido sulfuroso, el peso del sulfato de barita obtenido dará necesariamente á conocer la proporcion de peróxido de manganeso puro contenido en el óxido ensayado. En efecto, 3 gr. 98 de peróxido de manganeso puro producen 1 litro de cloro seco á 0° grados y bajo la presion de 0m, 760. Pero este litro de cloro en presencia del ácido sulfuroso y de una sal de barita produce 10 gr. 65 de sulfato de esta sustancia. Se determinará pues la riqueza del óxido que se analiza estableciendo la proporcion:

$$3 \text{ gr. } 98 : 10 \text{ gr. } 65 .: x : p$$

representando por p el peso del sulfato de barita que da la esperiencia. Para obtener resultados precisos es necesario operar del modo siguiente. Se introduce en un gran balon agua destilada recien hervida para privarla enteramente de aire y en ella se disuelve cloruro de bario, haciendo pasar una corriente de gas hidrógeno para evitar el acceso del aire mientras dura la esperiencia. Exento así de oxígeno el aparato se hace llegar simultáneamente una corriente de hidrógeno y de gas sulfuroso lavado cuidadosamente. Dispuesto todo de esta manera (fig. 65) se introducen como precedentemente, en un matracito, 3 g. 98 de peróxido de manganeso con un esceso de ácido clorídrico, haciendo llegar á él el cloro que se desprende del balon que contiene ácido sulfuroso y sal de barita. Cuando ha concluido la esperiencia, se hierve el líquido sosteniendo la corriente de hidrógeno para desalojar el esceso de ácido sulfuroso y reunir el sulfato de barita formado. Este último se echa entonces sobre un filtro, se seca y se pesa.

El ácido oxálico puede tambien servir para valuar la riqueza de un manganeso. En efecto, hirviendo una disolucion de este ácido con óxido de manganeso en polvo fino, se desprende un gas que no es mas que ácido carbónico puro, mientras que en el balon queda el oxalato de protóxido de manganeso.

Esta reaccion puede espresarse por medio de la ecuacion:

$$2(C^2O^3,3HO)+MnO^2=C^2O^3,MnO+2CO^2+6HO,$$

Sustituyendo á estos equivalentes sus valores numéricos, seria fácil demos-

trar que 1 gramo de peróxido de manganeso puro produce en esta circunstancia sensiblemente otro de ácido carbónico puro y seco á 0 grados y bajo la presion de 0^{m}, 760. Si pues se calienta la mezcla precedente en un balon y despues de desecar el gas haciéndole atravesar por pomez sulfúrica, se hace llegar á un aparato de bolas que contenga potasa cáustica pesada con cuidado antes de la esperiencia, el aumento de peso que esperimente dará á conocer la cantidad de ácido carbónico desprendida. Si P representa este peso, se deducirá la riqueza del manganeso por medio de la proporcion:

1 gr. MnO^2:1 gr. CO^2:: x: P: de donde x=P

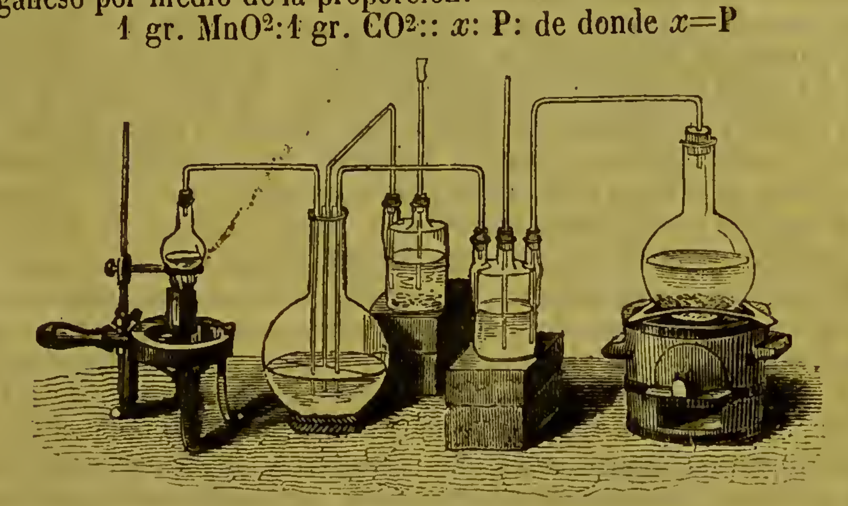


Figura 65.

ÁCIDO MANGÁNICO.

§ 665. Se obtiene este ácido calcinando peróxido de manganeso con potasa cáustica. Obrando en contacto del aire, ó mejor del oxígeno ó tambien bajo la influencia de sustancias capaces de abandonar á la vez el oxígeno y la potasa, como por ejemplo, el nitro, se verifica la oxidacion mas rápidamente y se obtiene mayor cantidad de este ácido. Tratando la masa con agua, la mayor parte se disuelve comunicando al líquido un hermoso color verde intenso, y evaporándole en el vacío sobre ácido sulfúrico deja depositar cristales verdes de manganato de potasa. Estos cristales, estan siempre mezclados con hidrato de potasa que se puede separar fácilmente por su color: en seguida se secan sobre una placa de bizcocho de porcelana.

Igualmente puede obtenerse el manganato de sosa ó de barita calentando e peróxido de manganeso con una ú otra de estas bases.

El ácido mangánico no puede separarse de las combinaciones precedentes en razon de la gran facilidad con que pasa á un grado superior de oxidacion.

El manganato de potasa se disuelve sin alteracion en agua que contenga potasa; no sncede lo mismo con el agua pura, porque en este caso se forma un precipitado pardo de hidrato de peróxido de manganeso, y el líquido se tiñe de color rojo, originándose hipermanganato de potasa.

La reaccion puede espresarse por medio de la fórmula siguiente:

$$3\,(MnO^3, KO)+HO=MnO^2,HO+Mn^2O^7,KO.$$

Añadiendo una pequeña cantidad de ácido ó hirviéndolo se verifica esta transformacion con mas rapidez. Esponiendo el líquido al contacto del aire se produce un efecto semejante, por la tendencia del ácido carbónico contenido en la atmósfera á saturar la potasa; solo que aquí su accion es muy lenta y como el manganato de potasa presenta un color diferente del hipermanganato, resultan mezclas de tintes muy variados: de aquí el nombre de *camaleon mineral* dado á esta sustancia antes que se conociese su naturaleza química.

La análisis del manganato conduce para la composicion del ácido á la fórmula:

$$MnO^3.$$

ÁCIDO HIPERMANGÁNICO.

§ 664. Calcinando fuertemente una mezcla de peróxido de manganeso y de potasa cáustica, se obtiene el hipermanganato de potasa. Pero el procedimiento para tener esta sal en mayores cantidades, consiste en calentar una mezcla de clorato de potasa, de hidrato de la misma base y de peróxido de manganeso, operando del modo siguiente: Se hace una mezcla de partes iguales en peso de clorato de potasa y de peróxido de manganeso reducido á polvo, lo mas fino que sea posible, y á esta mezcla se añade 1 1¦4 parte de potasa disuelta en muy poca agua. Se deseca la mezcla á un calor suave en una cápsula de porcelana y se calienta en seguida hasta el rojo oscuro en un crisol de barro. Se trata con agua la masa enfriada, y la disolucion roja filtrada por amianto se evapora en una cápsula de porcelana á la lámpara de alcool. Por enfriamiento, se depositan cristales de hipermanganato de potasa que se purifican volviéndolos á tratar con agua. Evaporándola en el vacío se produce esta sustancia bajo la forma de prismas de color rojo oscuro que presentan reflejos metálicos. Esta sal es muy poco soluble, 16 partes de agua no disuelven mas que 1 parte de ella.

El ácido hipermangánico se obtiene tratando el hipermanganato de barita con ácido sulfúrico. La disolucion de este ácido es de un hermoso color rojo, muy poco estable y se descompone aun en frio. Los ácidos no saturados de oxígeno tales como los ácidos sulfuroso y fosforoso la descomponen instantáneamente.

Echando potasa cáustica en la disolucion del hipermanganato de potasa, el líquido que es de color de rosa pasa al verde esmeralda, volviéndose á formarse en esta circunstancia manganato de potasa y quedando libre el oxígeno.

$$KO, Mn^2O^7+KO=2(MnO^3,KO)+O.$$

Como no se verifica la reaccion mas que en gran cantidad de agua, el oxígeno queda en disolucion en este líquido.

El ácido hipermangánico forma con la potasa, la sosa, la barita, la estronciana, el óxido de plata, etc.; sales que son isomorfas con los percloratos de las mismas bases.

La composicion del ácido hipermangánico se representa por la fórmula:

$$Mn^2O^7$$

§ 665. El azufre forma con el manganeso una combinacion que se encuentra en la naturaleza bajo la forma de una materia negra, brillante, que se vuelve verde triturándola. Se prepara, ya echando una disolucion de un monosulfuro alcalino en una sal de protóxido de manganeso, ya tratando por el calor, con azufre, el bióxido de manganeso: en este caso se desprende ácido sulfuroso y se obtiene por resíduo en el crisol un polvo verde que es protosulfuro de manganeso.

$$MnO^2+2S=MnS+SO^2.$$

El monosulfuro preparado asi contiene casi siempre protóxido; se obtiene puro calcinando el peróxido de manganeso con sulfuro de carbono.

COMBINACIONES DEL CLORO CON EL MANGANESO.

§ 666. El cloro puede formar con el manganeso dos combinaciones que corresponden al protóxido y al sesquióxido.

El *protocloruro* se obtiene tratando directamente el peróxido de manganeso por ácido clorídrico; se desprende cloro y queda por residuo protocloruro de manganeso, sometiendo el líquido á la evaporacion. Para obtenerle puro y pri-

vado del sesquicloruro de hierro que casi siempre contiene, se hierve hasta sequedad el cloruro con carbonato de manganeso, pero cuidando antes de desalojar el ácido clorídrico en esceso y de volverle á tratar con agua, con lo que se separa el peróxido de su combinacion y se desprende el ácido carbónico.

El protocloruro de manganeso cristaliza con 4 equivalentes de agua, que puede perder por la accion del calor. Calentado en contacto del aire, absorve oxígeno, y se desprende cloro.

Anhidro, tiene por fórmula:

$$MnCl.$$

§ 667. El *sesquicloruro* de manganeso, Mn_2Cl_3 se obtiene tratando á una baja temperatura el sesquióxido de manganeso con ácido clorídrico. La disolucion es de un hermoso color rojo; calentada deja desprender cloro y se transforma en protocloruro.

SULFATO DE MANGANESO.

§ 668. El sulfato de manganeso se prepara calentando peróxido de manganeso con ácido sulfúrico; este óxido abandona la mitad de su oxígeno y se obtiene una masa negra que se trata con agua para disolver el sulfato formado. Tambien puede tratarse el óxido rojo obtenido por residuo en la preparacion del oxígeno é igualmente el protocloruro de manganeso procedente de la preparacion del cloro.

El sulfato de manganeso cristalizado contiene proporciones de agua que pueden variar segun la temperatura á que se verifique la cristalizacion: á menos de 6 grados los cristales contienen 7 equivalentes; á una temperatura superior contienen 4. Por último, mezclando una disolucion concentrada de sulfato de manganeso con ácido sulfúrico, se precipitan por evaporacion cristales granujientos que no contienen mas que 1 equivalente de agua. Lo mismo sucede con la sal calentada á 120 grados.

La composicion de estos diversos sulfatos puede pues espresarse por medio de las fórmulas siguientes:

SO^3, MnO	sulfato anhidro, procedente de la sal cristalizada, calentada á 300 grados.
$SO_3, MnO+HO$	sulfato cristalizado, calentado á 120 grados,
$SO^3 MnO+4HO$	sulfato cristalizado entre 20 y 30 grados.
$SO^3, MnO+6HO$	sulfato cristalizado entre+, 6 y +20 grados
$SO^3, MnO+7HO$	sulfato cristalizado á menos de+6 grados.

CARBONATO DE MANGANESO.

§ 669. Esta sal existe en la naturaleza, cristalizada en romboedros, pero casi siempre acompañada de cierta cantidad de carbonatos de hierro y cal. Estos cristales son anhidros. Se obtiene un hidrocarbonato de manganeso echando carbonato de sosa en la disolucion de una sal de protóxido de manganeso. Es un polvo blanco súcio, insoluble en agua pura, pero soluble en este líquido cuando está saturado de ácido carbónico.

CARACTÉRES DE LAS SALES DE MANGANESO.

§ 670. Estas sales en general son de color de rosa y se vuelven blancas por la desecacion.

Sus disoluciones dan:

Con la potasa ó sosa caústica un precipitado blanco rosado que se vuelve prontamente al aire de color pardo oscuro, siendo mas rápida la coloracion

cuando se hace intervenir cloro. Este carácter basta para distinguir las sales de manganeso de las de hierro.

Con los carbonatos alcalinos se forma un precipitado blanco de carbonato de manganeso que no cambia de color.

El ácido sulfídrico dá un precipitado blanco de sulfuro hidratado si los líquidos están bien neutros, y ninguno cuando están ácidos.

Con un monosulfuro ó un sulfidrato alcalino se obtiene un precipitado blanco rosado de sulfuro hidratado.

El amoniaco precipita la mitad del óxido si la sal es neutra, formándose al mismo tiempo una sal doble. Si la sal es ácida no se produce precipitado.

El cianuro amarillo dá un precipitado blanco cuando la sal es pura.

Las agallas no tienen accion y lo mismo los metales.

Calentadas al soplete con un poco de salitre y de carbonato de potasa dan una masa que se disuelve en agua tiñéndose de color verde intenso. Con el borax en un alambre de platino forman una perla de color de ametista, el cual desaparece en la llama interior.

HIERRO.

§ 671. Este metal que los antiguos químicos designaban con el nombre de *Marte* existe en gran abundancia en la naturaleza; y es por la multitud de sus aplicaciones uno de los metales mas preciosos. Su descubrimiento se remonta á una época muy antigua, empero hasta poco tiempo hace no ha llegado á ser muy activa su produccion. Rara vez se encuentra en estado metálico, y existe más generalmente combinado con el oxígeno ó el azufre.

En el comercio se encuentra el hierro en tres estados diferentes: en estado de hierro dulce ó en barras, y en combinacion con el carbono y el silicio constituyendo asi la fundicion y el acero.

El hierro dulce contiene siempre una pequeña cantidad de carbono que no se le puede quitar refinándole; para obtenerle puro se opera del modo siguiente: Se corta en pedacitos alambre muy fino que de todas las suertes del comercio es la que tiene mayor pureza, y despues se oxida calentándole al aire ó sometiéndole á la accion del vapor de agua á una temperatura elevada. Los hilos oxidados se calientan en seguida á una temperatura muy elevada en un crisol de porcelana, añadiéndoles una pequeña cantidad de vidrio blanco en polvo. Si se eleva mas la temperatura las materias estrañas que contiene el hierro obran sobre el óxido reduciéndole al estado metálico, mientras que el esceso de este óxido forma con la sílice una escoria que viene á reunirse en la parte superior del crisol sobrenadando en el hierro metálico que se ha fundido en un boton fácilmente separable. Obtenido de este modo el hierro es mas blanco y maleable que el del comercio.

Tambien puede obtenerse el hierro metálico reduciendo por el hidrógeno el sesquióxido de hierro á la temperatura del rojo incipiente. El óxido que es pardo se transforma en un polvo negro que se deja enfriar en la corriente de gas hidrógeno. El hierro obtenido de este modo queda sumamente dividido; espuesto al contacto del aire absorbe el oxígeno con tal energía que se inflama. Esta propiedad ha hecho que se le dé el nombre de *hierro piroforico*.

Por la accion del hidrógeno sobre el protocloruro de hierro á la temperatura roja, se obtiene igualmente hierro metálico enteramente puro. El metal forma sobre las paredes del tubo una capa brillante, en la que se observan cristales perfectamente determinados.

§ 672. El hierro puro tiene una testura cristalina que varía segun la forma que se le ha dado; generalmente es pequeño-granujienta brillante en el hierro en hilos, algunas veces fibrosa como en el hierro en barras. El hierro de testura fibrosa es por lo comun el mas buscado en razon de que tiene una tenacidad

mucho mayor. Es, en efecto, el mas tenáz de todos los metales. Un alambre de hierro de dos milímetros de diámetro puede sostener sin romperse un peso de 250 quilóg.

El hierro se funde á una temperatura muy elevada: se ablanda al calor blanco y en este estado puede tomar cualquier forma martillándole. Esta curiosa propiedad que tiene el hierro de soldarse consigo mismo se utiliza para reunir dos piezas de este metal. Basta, en efecto, calentar los dos estremos al blanco sudoso como dicen los forjadores, porque en efecto, el óxido que se produce exuda en forma de perlas en la superficie del metal como las gotas de sudor en la superficie de la piel y despues golpearle fuertemente con el martillo. El óxido fundido queda eliminado por el choque, y las dos partes metálicas bien limpias se reunen con facilidad. Algunas veces se espolvorean las partes calentadas con arena fina á fin de formar un silicato de hierro mas fusible que el óxido y que con el golpe puede esprimirse con mayor facilidad.

§ 673. El aire y el oxígeno secos no tienen accion sobre el hierro á la temperatura ordinaria. Espuesto al aire húmedo este metal, se oxida rápidamente cubriéndose de orin, sobre todo si el aire contiene ácido carbónico. Esta oxidacion no solo tiene lugar á espensas del aire, sino tambien del agua, cuyo hidrógeno en estado naciente se combina con el azoe del aire y forma amoniaco que retiene el óxido.

Calentado al rojo, el hierro se oxida prontamente en contacto del aire, cubriéndose su superficie de una película negra que cae al menor choque. Estos fragmentos de películas tienen el nombre de *batiduras de hierro*. Al calor blanco arde el hierro lanzando chispas, fenómeno de combustion que se presenta con mas intensidad en el gas oxígeno.

El hierro es fácilmente atacado por los ácidos. Con el clorídrico y el sulfúrico diluidos en agua desprende hidrógeno: el ácido sulfúrico concentrado produce en caliente un desprendimiento de ácido sulfuroso. El azótico en su máximum de concentracion no ejerce ninguna accion sobre este metal, § 107; por el contrario, el del comercio le ataca con violencia desprendiendo vapores rutilantes. Cuando el ácido azótico está muy diluido se disuelve el hierro sin que haya apariencia de desprendimiento gaseoso, formándose azoato de hierro y azoato de amoniaco.

La densidad del hierro varía entre 7,7 y 7,9.

PRÓTOXIDO DE HIERRO.

§ 674. Este óxido es todavía desconocido bajo la forma anhidra. Calentando al rojo blanco una barra de hierro en contacto del aire, no tarda en cubrirse de una película negra que se desprende con facilidád con el martillo. Estas películas ó batiduras de hierro constituyen una combinacion que se aproxima por su composicion al óxido de hierro magnético Fe^3O^4.

El protóxido de hierro forma un hidrato que se obtiene echando una disolucion de potasa cáustica en una sal de protóxido de hierro; el precipitado blanco que se forma atrae muy rápidamente el oxígeno del aire y pasa alternativamente del blanco al verde botella, despues al azul verdoso y por último al rojo pardo. Hirviendo el óxido blanco con agua resguardado del contacto del aire no tarda en pasar al negro al mismo tiempo que pierde su agua de hidratacion, transformándose entonces en óxido magnético. La composicion del protóxido se espresa por medio de la fórmula:

$$FeO.$$

SESQUIÓXIDO DE HIERRO.

§ 675. El sesquióxido ó peróxido de hierro está muy esparcido en la natura-

leza. Se halla cristalizado en romboedros aplastados, brillantes, casi negros y se conoce con el nombre de *hierro oligisto*. Frecuentemente se halla en las grietas de las lavas volcánicas en forma de láminas delgadas, irisadas, muy brillantes, de figura de exágonos regulares y se designa en este caso con el nombre de *hierro especular*. Existe amorfo formando masas compactas que constituyen la *hematites roja*, más conocida en las artes con el nombre de *piedra sanguínea*.

Se obtiene, segun hemos visto en el § 177, como resíduo de la preparacion del ácido sulfúrico de Nordhausen calcinando el sulfato de protóxido de hierro, lo cual espresa la ecuacion siguiente:

$$2(SO^3,FeO)=Fe^2O^3+SO^3+SO^2.$$

Este óxido tiene el nombre de *cólcotar* y generalmente se emplea para pulimentar los metales y los espejos. Tambien se usa para pintar las baldosas de las habitaciones.

Puede prepararse artificialmente calcinando 1 parte de sulfato de protóxido de hierro y 3 de sal marina. Tratando con agua el producto que procede de esta reaccion, se obtiene un resíduo formado de laminitas cristalinas de color pardo muy intenso. Esta materia es muy dura y se emplea para afilar las navajas de afeitar.

El sesquióxido de hierro forma con el agua una combinacion lo mismo que el protóxido; para obtenerla basta echar potasa ó mejor amoniaco en una disolucion de una sal de peróxido de hierro y se separan al momento copos de color pardo rojizo que constituyen el *hidrato de peróxido de hierro*. Por la accion de un calor suave, el hidrato pierde su agua. Calentado este último gradualmente hasta el rojo, se pone candente al momento y se transforma en un producto que conservando su composicion ha perdido la propiedad de disolverse en los ácidos. Esta modificacion no pertenece propiamente al sesquióxido de hierro; muchos óxidos, tales como la alúmina y el óxido verde de cromo, se conducen exactamente del mismo modo. Calentado hasta el color blanco pierde oxígeno y se transforma en óxido magnético Fe^3O^4.

La composicion del sesquióxido de hierro se espresa por la fórmula:

$$Fe^2O^3.$$

ÓXIDO DE HIERRO MAGNÉTICO.

§ 676. Este óxido que se encuentra igualmente en la naturaleza, se presenta algunas veces cristalizado en octaedros que son notables por su forma regular y tamaño. La Suecia tiene un gran criadero de él. Se conoce con el nombre de *óxido de hierro magnético* á causa de la propiedad magnética que tiene en sumo grado.

En los laboratorios puede obtenerse quemando hierro en el oxígeno ó calentándole al rojo en una corriente de vapor de agua; en este último caso afecta una forma cristalina que es muy fácil de distinguir. Si quiere obtenerse en estado hidratado basta hervir el hidrato de sesquióxido de hierro diluido en agua con limaduras de hierro y separar el esceso de estas últimas lavándolo en el mismo líquido. Se obtiene con mas facilidad echando en un gran esceso de amoniaco una mezcla de iguales equivalentes de sulfato de protóxido y de peróxido de hierro.

El óxido de hierro magnético no puede considerarse como un óxido particular, sino mas bien como una combinacion definida de protóxido y de sesquióxido de hierro, análoga al óxido rojo de manganeso. Poniendo en digestion este óxido en un frasco tapado, con menos ácido clorídrico que el que exije para disolverse, el protóxido se disuelve y queda un resíduo rojo de sesquióxido de hierro. Su composicion se representa por la fórmula:

FeO,Fe^2O^3.

Reemplazando en este compuesto el sesquióxido de hierro por la alúmina ó el óxido verde de cromo, se obtienen minerales que son isomorfos con él: lo mismo sucede si se reemplaza el protóxido por magnesia, protóxido de manganeso ú óxido de zinc.

ÁCIDO FÉRRICO.

§ 677. Esta combinacion del hierro con el oxígeno es muy poco estable: hasta ahora no se le ha podido obtener mas que combinado con las bases. El ferrato de potasa se obtiene echando en un crisol de barro calentado al rojo cereza una mezcla de 1 parte de limaduras de hierro y 2 de nitro seco. Volviendo á tratar el resíduo con agua se disuelve en gran porcion dando á este líquido un hermoso color rojo semejante al del hipermanganato de potasa. Se obtiene con mas seguridad el ferrato de potasa, haciendo llegar cloro á una disolucion concentrada de potasa cáustica que tenga en suspension hidrato de peróxido de hierro y teniendo cuidado de añadir constantemente potasa para mantener siempre en esceso esta base; el ferrato de potasa se deposita bajo la forma de un polvo negro que se pone á escurrir sobre un ladrillo ó bizcocho de porcelana. Este polvo negro se disuelve en agua comunicándole un color rojo.

El ferrato de potasa es sumamente instable; en efecto, si se trata con un ácido se destruye inmediatamente, deja desprender oxígeno y produce una sal de sesquióxido de hierro. Su composicion se espresa por la fórmula:

FeO^3.

PROTOSULFURO DE HIERRO.

§ 678. El protosulfuro de hierro se obtiene directamente calentando en vasijas tapadas una mezcla de azufre y de hierro.

Haciendo obrar ácido sulfúrico sobre una sal de protóxido de hierro, se separa un precipitado negro de sulfuro de este metal completamente amorfo y sin brillo, y que tiene la propiedad cuando está todavía húmedo de absorber rápidamente el oxígeno del aire y de transformarse en sulfato de protóxido de hierro. El que se obtiene por el primer método está en masa compacta, es quebradizo y tiene brillo metálico.

Reducidos el azufre y el hierro á una estremada division pueden estar indefinidamente en contacto uno de otro sin esperimentar modificacion, pero si se hace intervenir agua, se verifica la combinacion con desprendimiento de calor; la masa se vuelve negruzca y deja al mismo tiempo desprender el esceso de agua. Esta preparacion se conoce con el nombre de *volcan de Lemeri*, que es el del químico que la descubrió y que esperaba esplicar por medio de ella la formacion de los volcanes.

Su composicion se espresa por la fórmula:

FeS.

SESQUISULFURO DE HIERRO.

§ 678. Se prepara por la via húmeda echando gota á gota una disolucion de sulfato de sesquióxido de hierro en un sulfidrato líquido: se forma un precipitado negro que es muy poco estable.

Su composicion se espresa por la fórmula:

Fe^2S^3.

BISULFURO DE HIERRO.

§ 680. Este sulfuro se prepara en los laboratorios calentando á una temperatura próxima al rojo oscuro una mezcla de protosulfuro de hierro muy dividido con la mitad de su peso de azufre. El hierro se combina con una nueva cantidad de azufre y forma un polvo amarillo oscuro de aspecto metálico.

El bisulfuro está muy esparcido en la naturaleza, constituyendo el mineral conocido con el nombre de *pirita marcial*. Se encuentra en forma de gruesos cristales cúbicos que tienen un brillo metálico amarillento. Su densidad es 4,981. Los ácidos diluidos no tienen accion sobre la pirita: calentada en vasijas tapadas pierde una parte de su azufre y dá un sulfuro compuesto de 68 partes de azufre para 100 de hierro.

Su composicion es:

$$FeS^2.$$

PIRITAS DE HIERRO MAGNÉTICAS.

§ 681. La naturaleza nos presenta tambien, aunque en muy pequeña cantidad, un sulfuro de hierro cuya composicion corresponde á la fórmula:

$$Fe^7S^8$$

y que puede considerarse como formado de 6 partes de protosulfuro de hierro unidas á 1 de bisulfuro. Los mineralogistas le conocen con el nombre de *pirita magnética* en razon de la propiedad que tiene de obrar sobre las barras imantadas.

Puede obtenerse por muchos procedimientos, pero el mejor consiste en calentar hasta el rojo blanco una barra de hierro que se sumerje en un crisol lleno de azufre fundido; el sulfuro que se forma se desprende en forma líquida y se reune en el fondo del crisol.

COMBINACIONES DEL HIERRO CON EL CLORO.

§ 682. El cloro forma con el hierro dos combinaciones definidas, un protocloruro y un sesquicloruro que corresponden al protóxido y al sesquióxido. Su composicion se espresa por las fórmulas:

Protocloruro. . . . . $FeCl$
Sesquicloruro . . : . Fe^2Cl^3.

PROTOCLORURO DE HIERRO.

§ 683. Se obtiene el protocloruro de hierro haciendo obrar, resguardado del aire y á una temperatura elevada, el ácido clorídrico gaseoso sobre alambres de hierro enrojecidos. El cloruro formado se sublima y viene á condensarse en las partes frias del tubo. Tambien se obtiene calentando una mezcla de limadura de hierro muy fina y de sal amoniaco.

Por la via húmeda se prepara descomponiendo el ácido clorídrico por la limadura de hierro. Los cristales que se forman tienen un color verde claro; contienen 6 equivalentes de agua. Su fórmula es:

$$FeCl+6HO.$$

SESQUICLORURO DE HIERRO.

§ 684. Este compuesto se prepara haciendo pasar una corriente de cloro seco en esceso por hierro enrojecido. El hierro arde vivamente produciendo

escamitas irisadas de un color negro violaceo. Por la via húmeda se prepara haciendo obrar agua régia sobre hierro; el líquido rojizo evaporado deja depositar cristales del mismo color que atraen muy rápidamente la humedad del aire. Es soluble en alcool y éter. El vapor de agua le descompone en ácido clorídrico y en sesquióxido de hierro que se deposita en forma de escamitas cristalinas exagonales. Por medio de esta reaccion se puede esplicar la formacion del hierro especular en las lavas de los volcanes.

La composicion del sesquicloruro de hierro se espresa por medio de la fórmula:

$$Fe^2Cl^3.$$

SULFATO DE PROTÓXIDO DE HIERRO.

§ 685. El sulfato de protóxido de hierro conocido en el comercio con el nombre de *caparrosa verde*, se obtiene haciendo obrar ácido sulfúrico diluido sobre hierro metálico. El líquido evaporado deja depositar gruesos cristales de color verde azulado que afectan la forma de prismas romboidales.

En las artes se prepara en grande tostando la pirita ó bisulfuro de hierro, con lo que el azufre en esceso se volatiliza y si la temperatura es demasiado elevada, una parte del sulfuro se transforma en óxido. Despues de la tostion se espone á la accion simultánea del aire y del agua, el sulfuro se convierte poco á poco en sulfato, que es arrastrado por el agua con que se rocía. El líquido se evapora en seguida y se deja cristalizar.

Cuando se obtiene por medio del sulfuro contiene frecuentemente sales estrañas.

El sulfato de protóxido de hierro cristaliza en prismas romboidales de un color verde claro y trasparente. Cristalizado á la temperatura ordinaria contiene 7 equivalentes de agua, de los que pierde 6 calentándole á 100°. A los 80° la sal contiene 4 equivalentes de agua; por último los cristales que se separan de una disolucion concentrada que tenga un esceso de ácido sulfúrico no contienen mas que 3 equivalentes de agua.

El sulfato de protóxido de hierro calentado al rojo se descompone en ácido sulfuroso, ácido sulfúrico y peróxido de hierro.

A 100° el agua disuelve tres veces su peso de sulfato. La disolucion tiene un ligero viso verdoso. Abandonada en contacto del aire se descompone absorviendo oxígeno y deja depositar una subsal de hierro de color amarillo.

El sulfato de protóxido de hierro le emplean los tintoreros. Sirve para precipitar el oro, para preparar el ácido sulfúrico de Nordhausen y el cólcotar. Tambien se emplea como agente de desinfeccion en los comunes.

En estado anhidro, su composicion se espresa por la fórmula:

$$SO^2, FeO.$$

Cristalizado á la temperatura ordinaria, su fórmula es:

$$SO_3, FeO+7HO.$$

Secándole á 100° pierde los 6|7 de su agua, y entonces se representa por medio de la fórmula:

$$SO^3, FeO+HO.$$

SULFATO DE PERÓXIDO DE HIERRO.

§ 686. Esta sal se prepara haciendo obrar ácido azótico sobre el sulfato de protóxido de hierro en disolucion hirviendo. Evaporada hasta sequedad, deja por resíduo una masa amarilla clara, delicuescente.

CARACTÉRES DISTINTIVOS DE LAS SALES DE PROTÓXIDO Y DE PERÓXIDO DE HIERRO.

§ 687. En estado sólido y cristalizado, las sales de protóxido de hierro tienen un color verde azulado, las de sesquióxido amarillo pardusco. Son blancas cuando están anhidras.

Las disoluciones de las sales de protóxido de hierro son de un color verde claro; las de las de peróxido tienen color amarillo rojizo.

La potasa y la sosa dan con las sales de protóxido un precipitado blanco que se enverdece inmediatamente por su esposicion al aire; con las de peróxido el precipitado es pardo ocráceo.

El amoniaco produce con las sales de protóxido un precipitado blanco súcio que se redisuelve en un esceso de reactivo: abandonada al aire la disolucion deja depositar gradualmente hidrato de sesquióxido: con las sales de peróxido el precipitado obtenido es pardo é insoluble en un esceso de amoniaco.

Los carbonatos alcalinos dan un precipitado blanco de carbonato de protóxido que se enverdece prontamente abandonando su ácido carbónico: las sales de peróxido dan un precipitado pardo de hidrato de peróxido. Se desprende ácido carbónico.

El ácido sulfídrico no tiene accion sobre las sales de protóxido de hierro; los sulfidratos dan precipitados negros. Con las sales de sesquióxido, el hidrógeno sulfurado dá un precipitado blanco de azufre, y los sulfidratos precipitados pardos. La reaccion entre el ácido sulfídrico y las sales de sesquióxido puede espresarse por medio de la evacuacion

$$3SO^3.Fe^2O^2+HS=2(SO^3,FeO)+SO^3,HO+S.$$

El cianoferruro de potasio dá con las sales de protóxido un precipitado blanco que toma color azul rápidamente cuando está espuesto al aire; con las sales de sesquióxido se obtiene inmediatamente un precipitado azul conocido con el nombre de *azul de Prusia*.

El cianoferrido produce un precipitado azul en las sales de protóxido de hierro y no dá precipitado con las de peróxido.

La infusion de agallas no dá ningun precipitado en la disolucion de las sales de protóxido de hierro; por el contrario, en la de las sales de sesquióxido produce un precipitado negro azulado que no es mas que tinta comun.

El sulfocianuro de potasio origina en la disolucion de las sales de sesquióxido de hierro un color rojo de sangre muy intenso.

Al soplete, las sales de hierro dan con el borax perlas de color rojo oscuro en la llama interior y verdes en la esterior, desapareciendo estos colores casi del todo cuando se enfrian.

LECCION TRIGÉSIMA SESTA.

ESTRACCION DEL HIERRO

Exámen de los diversos minerales de hierro.—Ensayo de un mineral de hierro por la via seca.—Tratamiento de los minerales ricos.—Método catalan.—Tratamiento de los minerales que contienen gangas.—Método de los hornos altos.—Teoría de las reacciones químicas que se verifican en estos aparatos.—Fundiciones.—Fundicion gris y fundicion blanca.—Horno de afinacion.—Afinacion por el método inglés.—Acero.—Acero natural, de cementacion, fundido, adamascado.—Temple.—Análisis de las fundiciones y de los aceros.

ESTRACCION DEL HIERRO.

§ 688. Siendo el hierro el mas importante de todos los metales que la industria humana utiliza para sus necesidades, consagraremos toda una leccion á la descripcion sucinta de los procedimientos que se emplean para estraerle, ocupándonos algun tanto de su teoría y suprimiendo todos los detalles técnicos que estarian fuera de su lugar en el plan de nuestras lecciones y que mas naturalmente corresponden á un curso de metalurgia.

§ 689. El hierro se halla en todos los terrenos constituyendo un gran número de especies que pueden clasificarse del modo siguiente:

Hierro metálico	Hierro nativo. Hierro meteórico.
Minerales oxigenados	Peróxido anhidro. Peróxido hidratado. Oxido magnético.
Minerales sulfurados	Piritas amarillas y blancas. Piritas magnéticas. Sulfatos.
Minerales fosforados y arseniados.	Fosfatos. Arseniuros. Arseniosulfuros. Arseniatos.
Minerales silíceos.	Diversos silicatos.
Minerales carbonados	Carbonatos. Oxalatos.
Minerales de ácidos metálicos. .	Cromatos. Tungstatos. Titanatos.

El hierro nativo se encuentra en algunas localidades en diverso estado de densidad; no contiene ningun metal estraño mas que pequeñas cantidades de arsénico y grafito.

El hierro meteórico existe en muchos sitios, y á veces en masas considerables. Siempre contiene niquel, algunas veces cobalto y cromo y otras, aunque menos, molibdeno y cobre.

Los compuestos sulfurados, fosforados y arseniados no ofrecen interés para la estraccion del hierro metálico, porque las operaciones que exijirian serian muy largas y costosas, y por otra parte el hierro obtenido tendria siempre calidad inferior. No nos ocuparemos aquí por lo tanto mas que de los óxidos y los carbonatos, que son las cuatro clases principales de compuestos que se esplotan con ventaja.

§ 690. Todos los minerales que contienen sustancias metálicas no pueden emplearse en su estraccion; en efecto, no basta que un compuesto contenga un metal para que sea esplotable, sino que evidentemente es preciso que pueda sacarse de un modo útil para el que se dedica á esta estraccion. La cantidad de metal que hace que un mineral sea esplotable depende ó de su valor, comercial ó de la mayor ó menor facilidad con que puede separarse de las materias estrañas con que está unido.

Siempre que un compuesto natural contiene una cantidad de metal bastante para poderla sacar con provecho, se le dá el nombre de *minero.* Si el metal es de gran valor, como el oro ó la plata, basta que encierre algunas milésimas para que sea ventajosa su estraccion. Si es cobre, es preciso que contenga lo menos un 10 por 100.

Como el hierro es un metal barato, necesita contener el mineral un 25 por 100 lo menos y ademas existir en estado de óxido, porque si estuviese unido al azufre ó al fósforo, seria menos ventajosa la estraccion tratando de obtenerle puro.

Los minerales de hierro que se esplotan, no son por lo comun los carbonatos, sino mas bien los peróxidos, como el hierro oligisto, la hematites roja, la hematites parda, el peróxido de hierro arcilloso anhidro, y por último el hidrato de peróxido de hierro arcilloso. En Suecia, el mineral que mas generalmente se esplota es el óxido magnético ó iman natural. En cuanto al hierro espático, ó carbonato de protóxido de hierro, generalmente se encuentra mezclado con peróxido; por otra parte, por la accion del calor se descompone en ácido carbónico y óxido de carbono, dejando por resíduo peróxido de hierro. La estraccion del hierro de estos minerales se reduce pues siempre á la reduccion del peróxido de hierro mezclado con materias térreas á que se dá el nombre de *gangas*.

§ 691. Antes de esponer los métodos que se emplean para la estraccion del hierro, vamos á dar á conocer los procedimientos de que se hace uso en los laboratorios para determinar aproximadamente la cantidad de este metal contenida en un minero, asi como tambien la naturaleza de la fundicion y las escorias que puede producir.

Para que salga bien un ensayo, es preciso no solo que el hierro pueda fundirse sino tambien que las materias que estén mezcladas con el óxido de hierro puedan formar entre sí compuestos fusibles. De aquí la necesidad de añadir á la materia ferruginosa sustancias susceptibles de verificar la fusion de las gangas, y que por esta razon se designan con el nombre de *fundentes*.

Dividiremos con M. Berthier las materias ferruginosas en cinco clases:

La primera comprenderá las que son puras ó casi puras.

La segunda las materias cuyas gangas están casi enteramente formadas por cuarzo.

La tercera, las que contienen sílice y alúmina pero sin cal.

A la cuarta pertenecerán aquellas que contienen diferentes bases, tales

como la magnesia, el óxido de manganeso, la alúmina, la cal, etc., pero no sílice.

Por último, comprende la quinta las materias ferruginosas que á la vez contienen sílice y diversas bases.

Es evidente segun esto, que será menester añadir á la materia ferruginosa fundentes de naturaleza variable, segun que pertenezca á una ú otra de estas clases. A las de la primera y la última no hay que añadir ningun fundente. Las que contienen sílice y alúmina necesitan que intervenga una materia caliza. Por el contrario, las que son ricas en caliza y pobres en sílice, tienen necesidad de que se les añada cuarzo ó arcilla. Supuesto esto, veamos cómo debe hacerse el ensayo de un minero de hierro.

§ 692. Pueden emplearse crisoles desnudos de barro refractario ó de plombagina y crisoles brascados de carbon. La fundicion no se adhiere nunca á los primeros, pero sí lo verifica la escoria fuertemente, y entonces es muy difícil desprenderla, ó bien arrastra en estado de disolucion una parte de la materia arcillosa del crisol. En uno ú otro caso no puede tenerse con exactitud el peso de la escoria. Los crisoles brascados no presentan este inconveniente, el boton de la fundicicion y la escoria pueden siempre desprenderse enteramente y pesarse con exactitud. Ofrecen ademas dos ventajas, una que la brasca sostiene las paredes cuando se ablandan por efecto de la elevada temperatura que se desarrolla, otra, que impiden que se introduzca en la escoria ninguna sustancia estraña.

Generalmente se hacen los ensayos con 10 ó 20 gr. de materia ferruginosa, aunque podrian emplearse hasta 50 si se quisiese someter la fundicion á algunas pruebas para conocer su calidad; pero en este caso debe mantenerse mucho mas tiempo al fuego que en los ensayos comunes.

Se reduce la materia ferruginosa á polvo fino; despues se pasa por un tamiz de seda: en seguida se pesa la cantidad de fundente que se emplea y se mezcla íntimamente con la materia que vá á ensayarse. Hecho esto se introduce la mezcla en el crisol y se comprime con un pilon de porcelana á fin de unir bien su superficie, y por último el crisol se llena con la brasca, apretándola por capas sucesivas. Se coloca en el horno y se enciende por una hora, pasada la cual, se le aplica una fuerte corriente de viento por una hora ú hora y media segun que se opere sobre 10 ó 20 gr. de materia ferruginosa. En seguida se deja apagar, y cuando los crisoles están frios se rompen y se saca el producto, se pesa, y se desprende la escoria del glóbulo de fundicion con facilidad golpeándole ligeramente. Si se notan algunos granos de fundicion en la superficie de la escoria, es menester pulverizarla y pasar por encima del polvo una barra imantada á fin de quitar las partículas de fundicion y reunirlas con el boton; deduciendo del peso del producto total el de la fundicion, que puede apreciarse exactamente, se tendrá el peso justo de la escoria.

Es menester en seguida tener cuidado de observar el aspecto del producto total: así como tambien los caractéres que pertenecen á la fundicion y á la escoria, con lo cual se obtienen indicios sobre la naturaleza de las sustancias contenidas en la materia ferruginosa que pueden servir de guia para el trabajo en grande.

No es bastante un ensayo, sino que se deben hacer dos. Si los resultados coinciden suficientemente, se considera que el ensayo está bien hecho y que aquellos son exactos. Pero empleando las operaciones sencillísimas que vamos á indicar sucintamente, puede evitarse este doble ensayo.

§ 693. Por medio de la calcinacion y tostion pueden dosificarse el agua, el ácido carbónico y las materias volátiles combustibles. Tratando un peso conocido de la materia bien pulverizada por el ácido acético ó el azoótico muy débil, se determina la cantidad de caliza pura ó magnesiana. Cuando no tienen ac-

cion estos ácidos se vuelve á tratar el resíduo con ácido clorídrico hirviendo ó mejor con agua régia, que disuelve el hierro y el manganeso y se obtiene entonces la cantidad de cuarzo ó arcilla que entra en la composicion del mineral.

Terminadas estas operaciones preliminares, se añade á la materia ferruginosa el fundente que mas convenga y se opera como acabamos de decir.

§ 694. Espuestas estas primeras nociones, vamos á ocuparnos de la teoría de las operaciones metalúrgicas que tienen por objeto convertir en hierro el óxido de los mineros.

Los mineros ordinarios son mezclas íntimas y agregadas de óxido de hierro y de arcillas ó caliza. La misma arcilla está compuesta de mucha sílice, de un poco de alúmina, de algunas centésimas de óxido de hierro y de algo de carbonato de cal. Si se redujesen los minerales por medio de un gas se obtendrian partículas metálicas diseminadas en una materia inerte, cuya presencia haria imposible el uso del metal. Pero estas materias se funden generalmente ó al menos pueden hacerse fusibles á la temperatura á que el mismo hierro es pastoso. Batiendo entonces fuertemente la masa, el hierro se agregará mientras que las materias estrañas, reducidas al estado de fusion, exudarán por todas partes.

La ganga mas comun de los mineros es la arcilla, sustancia tan infusible que sirve para formar los crisoles refractarios; pero añadiendo á este silicato potasa ó sosa se obtendrá un compuesto tanto mas fusible cuanta mayor sea la proporcion de estas bases: como la potasa y la sosa son muy caras se reemplazan por una base mas comun, la cal. La presencia de la cal determina, pues, la formacion de un silicato doble de alúmina y de cal fusible á una temperatura muy elevada.

§ 695. Algunas veces no es necesario añadir cal. Si el mineral es muy rico en peróxido de hierro, y si contiene óxido de manganeso, se formará directamente á una alta temperatura un silicato doble de alúmina, de manganeso y de hierro, compuestos que son muy fusibles. Se vé, pues, que en este caso el mismo mineral contiene la cantidad de base necesaria para que pueda fundirse la sílice. El silicato doble forma en medio de las cenizas del horno una escoria vítrea; pero á medida que se satura la sílice, se reduce la parte de peróxido de hierro que está en contacto con el carbon. Este procedimiento evidentemente no es aplicable mas que en los casos en que el mineral que se esplota es muy rico. En un mineral pobre apenas bastaria el peróxido de hierro para saturar la sílice, y las cantidades de hierro reducido serian insignificantes. Habria, pues, que operar en este caso, como hemos dicho antes: es decir, añadir cal.

§ 696. En el procedimiento de estraccion del hierro conocido con el nombre de *método catalán*, que se usa al pié de los Pirineos, en el condado de Foix y en Cataluña, puede dejar de añadirse la cal, lo que tiene la ventaja de dar un silicato mas fusible, y de no tener que pasar por el intermedio de la fundicion para producir hierro. El aparato que se emplea es muy sencillo, asemejándose en cierto modo á la disposicion de los hornos comunes. Se socava en la tierra una especie de cueva que se llena de combustible y que se cubre toda de mineral, menos por un lado. Por este punto penetra en el combustible una tobera por la que unos fuertes fuelles, movidos por máquinas, lanzan al centro del fuego una corriente de aire que dirijido con fuerza hácia el fondo del crisol reduce primero el carbon á ácido carbónico; pero este gas no tarda en convertirse en óxido de carbono al pasar al centro de las capas superiores de carbon. El mineral, fuertemente calentado, queda reducido al estado de metal por una porcion de este óxido de carbono, cuyo esceso arde en la superficie del mineral. A una temperatura bastante elevada, el silicato doble que forma la escoria se

funde al mismo tiempo que el hierro, se conglutina y toma una consistencia pastosa.

Una porcion de esta escoria corre por una abertura practicada en la parte inferior del crisol, otra porcion queda aprisionada en la masa esponjosa del metal.

Por último, esta masa se coloca debajo de un pesado martillo movido por una rueda hidráulica ó una máquina de vapor. Las materias inertes salen entonces por los poros á medida que se bate la masa, y como su temperatura es muy elevada puede batirse por mucho tiempo sin que pierda el calor necesario para trabajarla á martillo. En seguida se la corta, lo cual se practica con el mismo martillo y cuñas de acero cortadas en bisel, con lo que se reduce á tiras que se vuelven al horno si fuese necesario y que en seguida se forjan en barras, martillándolas.

§ 697. Cuando está muy caro el combustible y el mineral es pobre, es preciso emplear un método enteramente diferente. En este caso hay que eliminar las materias inertes sin pérdida de hierro y haciéndolas fusibles. Los procedimientos que se emplean dependen entonces de la naturaleza del mineral, cuya composicion puede determinarse por medio de análisis exactas ó por reducciones en un crisolito, como hemos indicado § 692. Supongamos que la sílice no esté saturada de alúmina, será necesario añadir un fundente calizo: se tomará para este uso el carbonato de cal á que se dá el nombre de *castina*, sal que á la temperatura elevada de los aparatos empleados, pasa al estado de cal y se combina con la sílice formando un silicato doble fusible. Por el contrario, cuando la ganga es caliza se añade una proporcion conveniente de arcilla que lleva el nombre de *erbua*.

Si el mineral no es rico y el contacto de los gases reductores hubiese de prolongarse por mucho tiempo, se necesitarian emplear hornos más elevados que en el método catalán y una corriente de viento mas fuerte.

Desde principios del siglo VIII empezó á usarse en Stiria, en Alemania, en Suecia y en Alsacia, una pirámide truncada apoyada en su mayor base: la cual despues fué remplazada por dos conos unidos base á base. Por la parte superior llamada *bocaza* se cargaba el mineral y el combustible. Al cabo de doce horas se sacaba la masa por medio de aberturas practicadas en la tronera de los fuelles. Por lo demás, se perdia en vaciarle mucho tiempo y combustible.

Los productos obtenidos así, eran poco abundantes y muy variables; unas veces se obtenia hierro y otras acero ó fundicion.

En el siglo IX se estendió al Norte, el arte de forjar, en la Bohemia, Sajonia y en el Hartz.

Las fábricas de España y de los Paises Bajos prosperaban en el siglo X.

No puede determinarse la época y localidad en que los aparatos precedentes se convirtieron en hornos altos. En Inglaterra se fundieron ya muchas bocas de fuego de fundicion de hierro en el siglo XVI (en 1547): es, pues, cierto que se conocian entonces estos aparatos.

El uso del coke en los hornos altos data de 1720. Sturtevant, tomó en 1612 una patente para el uso de esta sustancia. Otras iguales se dieron á Ravenson, en 1613, y á Dudley en 1619; pero trascurrió más de un siglo antes de que se fundiesen los minerales de hierro con coke en los hornos altos con buen éxito. Este descubrimiento pasó de Inglaterra á Silesia en 1795.

En Francia, la creacion de la primera fábrica en que se empleó el coke para el tratamiento del hierro, data de 1781.

En 1784, se hicieron en Inglaterra los primeros ensayos de refinado en los hornos de reverbero por medio de la ulla.

§ 698. Esto sentado, vamos á examinar detalladamente la naturaleza de los fenómenos químicos que se verifican en los hornos altos, y trataremos de

hacer ver cuán sencillamente puede establecerse la teoría de estos aparatos, gracias á las notables investigaciones de M. Ebelmen. La capacidad de uno de estos hornos se compone de cuatro partes distintas unidas, que tienen una vertical por eje comun (figuras 66, 67 y 68. V. las láminas) y son:

1.º La *tina* C.

2.º Las *paradas* E.

Estas dos partes tienen la forma de dos conos truncados unidos por su base mayor mediante una curva suave; á esta parte del horno se dá el nombre de *gran vientre* V. Inmediatamente debajo se hallan:

3.º *Laboratorio* O, capacidad de forma prismática, cuya parte inferior recibe las toberas t de las máquinas que introducen aire en el horno.

4.º Por último, el crisol *c*, capacidad situada debajo de los tubos que recibe la escoria y la fundicion que proviene de la reduccion de los minerales.

Por la bocaza G, abertura practicada en la parte superior de la cuba, se introduce la mezcla del mineral, fundente y combustible, y por la base del laboratorio afluye incesantemente el aire necesario para la combustion. El carbon desempeña en esta operacion un triple efecto: una parte de él desarrolla el calor necesario para la accion química y la fusion de los cuerpos que deben liquidarse, otra pasa al estado de óxido de carbono constituyendo el agente reductor que sirve para llevar el hierro al estado metálico, y por último el resto, uniéndose al metal reducido, le transforma en fundicion fusible.

Resulta de aquí que en un horno alto en actividad hay constantemente dos columnas en movimiento, una ascendente, gaseosa, formada á su entrada de aire atmosférico y de vapor de agua, y á su salida de azoe, de todas las materias que se desprenden del mineral, del fundente y del combustible, en fin, de todos los productos de la combustion; la otra descendente formada de materias sólidas en su orígen, y definitivamente de materias líquidas que se separan en escoria y en fundicion.

§ 699. Comenzaré por indicar los medios empleados por M. Ebelmen para determinar la composicion química de la columna ascendente tomada á diferentes puntos de su altura.

En seguida veremos cómo por medio de los hechos observados por este químico, se puede establecer de un modo sencillo y claro la teoría de los hornos altos.

Hay grandes dificultades para sacar gas con exactitud de algunas partes del horno que recorre la columna ascendente; pero se llega á conseguirlo sumerjiendo en cada una de ellas por un tiempo suficiente un tubo aspirante cuya materia se escoje segun la temperatura que debe sufrir. En la bocaza, en la tina y aun en las paradas puede tomarse el gas por medio de un tubo de fundicion, mientras que en la parte inferior del laboratorio cerca de las toberas es preciso emplear un tubo de porcelana enlodado, preservado de la accion inmediata del fuego por una doble cubierta de hierro y de barro refractario, y además mientras se saca es menester disminuir algun tanto la corriente del viento.

En las esperiencias de M. Ebelmen, el tubo aspirante se hallaba siempre en comunicacion con otro lleno de pomez impregnada de ácido sulfúrico, que daba así á conocer el peso del vapor de agua contenido en los gases.

El gas desecado llegaba á un gasómetro de mercurio de unos 1600 centímetros cúbicos de capacidad ó á un recipiente lleno de agua, en la que sobrenadaba una capa de aceite para preservar el gas de todo contacto con el agua. El gas pasaba de aqui á un aparato de Liebig, donde dejaba su ácido carbónico y en seguida se le hacia atravesar por óxido de cobre enrojecido; el carbono y el hidrógeno daban entonces orígen á ácido carbónico y agua que podian recojerse ó pesarse. El azoe se dosificaba directamente.

§ 700. M. Ebelmen ha podido cerciorarse de que el gas de los hornos altos

contiene en su estado mas complejo, vapor de agua, ácido carbónico, óxido de carbono, hidrógeno libre y azoe, y que en el caso en que se le añada carbon vejetal en sustancia se encuentran además, ácido acético y carburos de hidrógeno.

Vamos á consignar en la tabla siguiente la composicion media de los gases estraidos á diversas alturas de un horno alto que funcione con coke.

Composicion de los gases estraidos de un horno de coke.

	Á LA INMEDIACION DE LÁ TOBERA.	Á 0,M. 67 SOBRE LÁ TOBERA	EN EL VIENTRE.	Á LA MITAD DE LA TINA.	EN LA BOCAZA.
Acido carbónico.	8,11	0,16	0,17	0,68	7,15
Oxido de carbono.	16,53	36,15	34,01	35,12	28,37
Hidrógeno	0,26	0,99	1,45	1,48	2,01
Azoe.	75,10	62,70	64,47	62,72	62,47
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Examinando estas cifras podremos darnos una razon exacta de la marcha del aire en el horno alto y de los fenómenos químicos que en él se verifican.

Llegando el aire por el tubo quema el carbon y forma ácido carbónico desarrollando una cantidad considerable de calor. A medida que se eleva en el laboratorio y en las paradas este ácido carbónico y encuentra el carbon candente se transforma en óxido de carbono, al mismo tiempo que por efecto de esta transformacion se produce una notable absorcion de calor. Encontrando el óxido de carbono en la parte superior de las paradas y en la tina óxido de hierro suficientemente calentado, le reduce volviendo á pasar al estado de ácido carbónico. Hallamos pues este gas en los dos estremos del aparato: en la parte baja resulta de la combustion directa del carbono á espensas del oxígeno del aire; en la parte alta de la del óxido de carbono á espensas del oxígeno del óxido de hierro.

Si seguimos ahora la columna descendente, veremos que en la parte superior comienza por desecarse el mineral y deshidratarse, pero sin esperimentar alteracion: cuando ha llegado á una temperatura suficiente en la parte inferior de la tina, el óxido de carbono le reduce, volviendo él á pasar al estado de ácido carbónico que se agrega al que desprende la castina. En esta parte del aparato, el mineral pierde por término medio, segun las investigaciones de Ebelmen, los $\frac{28}{33}$ de su oxígeno por la reacccion del óxido de carbono, y los $\frac{5}{33}$ que quedan desde las paradas hasta la tobera por la accion directa del carbono. En las paradas la cal empieza por obrar sobre la ganga, al mismo tiempo que el hierro reducido se transforma en fundicion, uniéndose con el carbono y pequeñas cantidades de silicio. Esta fundicion mezclada con los silicatos llega al laboratorio donde reina la mayor temperatura, verificándose la fusion completa en la zona en que se produce el ácido carbónico: las materias que llegan al crisol se separan segun sus densidades respectivas, la fundicion cae al fondo, mientras que la escoria sobrenada y acaba por derramarse, vertiéndose fuera del horno á medida que se llena, por la *dama* D, piedra refractaria tallada en forma de prisma que está debajo y un poco antes de la pared del laboratorio llamada *tímpano* T.

Hemos dicho antes que una porcion del óxido de hierro de los minerales no se reducia en la tina por el óxido de carbono sino en las paradas por el carbon en sustancia.

Esto procede de que las cargas no descienden al horno con una completa re-

gularidad, sino que se producen lo que se llama caidas de minas, y que por consiguiente una porcion del mineral llega á las paradas antes de haber tenido contacto con el óxido de carbono. Este óxido de hierro se une entonces con la sílice y bajo esta forma exije para reducirse una temperatura considerable y la intervencion del carbon: cuyo hecho se evidencia por la presencia de cierta cantidad de óxido de carbono en la inmediacion de las toberas y cuya produccion no puede esplicarse sino por la accion del carbono sobre la escoria.

§ 701. Uno de los hechos mas notables que se verifican en estas reacciones es el descenso brusco de temperatura que se manifiesta en el aparato á consecuencia de convertirse el ácido carbónico en óxido de carbono.

Segun Ebelmen, el espacio en que se desarrolla este máximum de calor es muy pequeño á causa de la rapidez con que el ácido carbónico se convierte en óxido de carbono. Resulta de aquí un enfriamiento brusco y considerable cuya razon es fácil comprender.

En efecto, segun Dulong,

1 litro de vapor de carbono dá al quemarse, 2 litros CO_2 y desprende.	7858 unidades de calor.
2 litros de óxido de carbono dan tambien al quemarse, dos litros CO^2 y desprenden.	6260
Al transformarse en óxido de carbono 1 litro de vapor de carbono no ha producido mas que.	1598

ó sea cerca de $\frac{1}{5}$ del calor total.

Investiguemos ahora á qué temperaturas se quema el ácido carbónico y el óxido de carbono, verificándose la combustion del carbon al aire. Y como la temperatura de combustion de un compuesto binario es igual á la elevacion de temperatura que tendría el compuesto formado si todo el calor desprendido en la combinacion de sus dos elementos se emplease en elevar su temperatura, será por consiguiente igual á la cantidad de calor desprendido (medida por medio del calorímetro) dividida por el producto del calor específico multiplicado por la masa de este compuesto.

Tenemos pues:

Calor específico del ácido carbónico.		0,221
Calor específico del *óxido de carbono*.		0,288
Calor específico del azoe.		0,275
1 litro de oxígeno pesa.	gr.	1,436
1 de azoe.		1,265
1 de vapor de carbono.		1,077
1 de ácido carbónico.		1,975
1 de óxido de carbono.		1,257

Esto supuesto, se obtiene por la formacion del ácido carbónico por medio del aire:

1 litro de vapor de carbono que pesa.	1,077
consume { 2 litros de oxígeno / 7,615 de azoe } que pesan.	12,490
	13,567

Los productos de la combustion son:

		Cantidad de calor que toma el gas por cada grado que se calienta.
Acido carbónico.	3,950	0,873
Azoe.	9,617	2,645
	13,567	3,518

La temperatura de combustion será por consiguiente:

$$\frac{7858}{3,518}=2232^{\circ}$$

Si con la misma cantidad de aire no se forma mas que óxido de carbono, tendremos:

2 litros de vapor de carbono que pesan.	2,154
9,,615 de aire, que pesan.	12,490
	14,644

que producirán:

		Cantidad de calor que toma el gas al calentarse 1°.
4 litros de óxido de carbono que pesan. .	5,027 gr.	1,448
7,615 de azoe que pesan.	9,617	2,645
	14,644	4,093

La temperatura de combustion será en este caso $\frac{3196}{4,093}=780^{\circ}$

Se ve pues que la temperatura descenderá de 2232 á 780 grados por la transformacion del ácido carbónico en óxido de carbono en la corriente de aire que atraviesa el horno. La combustion de la mitad del carbon en frente de la tobera produce pues una enorme temperatura; mientras que la de la otra mitad, determina una considerable absorcion de calor latente y un descenso correspondiente en la temperatura del hogar.

En los hornos altos alimentados por coke, la parte del aparato en que se verifica la transformacion completa del oxígeno en óxido de carbono parece mas distante de la tobera que en los hornos de carbon vejetal. El laboratorio de estos últimos está, por lo general, mas bajo que los de los hornos de coke. La causa que mas influye en el enfriamiento de los gases, es, pues, la formacion del óxido de carbono. La espulsion del ácido carbónico y del agua del mineral, que se verifica á diversas alturas de la tina, produce tambien una considerable absorcion de calor latente que todavía no ha podido determinarse.

§ 702. Hemos visto antes que la mayor parte del óxido de hierro quedaba reducido en la tina sin ningun gasto de carbon, mientras que otra porcion daba lugar á un consumo mayor ó menor de este combustible. Las investigaciones de Dulong van á servirnos tambien para esplicar estos resultados.

En efecto, este físico ha observado que en la combustion del hierro por el oxígeno 1 litro de este gas producia 6216 unidades de calor. Al perder el óxido de hierro su oxígeno absorverá necesariamente todo el calor producido en la combinacion. Se habrán, pues, hecho latentes 6216 unidades de calor.

Admitiendo ahora que la reduccion se verifica por la transformacion del óxido de carbono en ácido carbónico, lo cual tiene lugar en toda la altura de la tina, hallamos que al combinarse 2 litros de óxido de carbono con uno de oxígeno producen 6260 unidades de calor, número sensiblemente igual al precedente. Puede admitirse, pues, segun esto que la reduccion del óxido de hierro por el óxido de carbono se verifica sin efecto calorífico sensible.

No sucede lo mismo si la reduccion se efectúa por medio del carbon, formándose óxido de carbono. En este caso 1 litro de oxígeno no desprende, para

transformar 1 de vapor de carbono en 2 de óxido de carbono, mas que 1598 unidades de calor, de donde se deducirá necesariamente que hay 4618 unidades de calor que quedan latentes por la reduccion del óxido de hierro á hierro metálico. Por otra parte, se quema al mismo tiempo 1 litro de vapor de carbono. Hay, pues, en este caso un doble consumo de carbon: el primero necesario para restituir al horno las 4618 unidades de calor que quedan latentes; el segundo empleado en la formacion de 2 litros de óxido de carbono.

Entre los minerales de hierro, unos, como los hidróxidos granugientos de ganga arcillosa ó caliza, se reducen enteramente por el óxido de carbono: y otros, como los peróxidos anhidros y los silicatos, exijen una temperatura muy elevada; además, su reduccion vá acompañada de la formacion de óxido de carbono. Estos últimos consumirán por lo tanto una proporcion mas considerable de carbon.

§ 703. Las dimensiones de los hornos altos varian segun que sean alimentados por carbon vejetal ó coke. En el primer caso se les dá cerca de 10 m. de altura desde el fondo del crisol hasta la bocaza: en general, no tienen mas que dos toberas. En el segundo, esta altura llega hasta 15 ó 18 metros y recibe además el aire por tres toberas (fig. 68.—V. las láminas).

Cuando se emplea carbon vejetal se trata de producir las escorias mas fusibles; las dosificaciones del fundente y del mineral se hacen entonces de tal modo, que el oxígeno de las bases reunidas sea al de la sílice :: 2 : 3. Si se reemplaza el carbon vejetal por coke, es menester, aun cuando se opere con mineral idéntico, aumentar la proporcion de castina á pesar de que operando de este modo se disminuye notablemente la fusibilidad de las escorias. Esto proviene de que siendo el coke casi siempre piritoso, se produciria sulfato de hierro, que pasando á la fundicion alteraria su calidad. Cuando se emplea un esceso de cal, el azufre se transforma enteramente en sulfuro de calcio, que tiene la propiedad de disolverse en la escoria, de modo que no hay riesgo entonces de que la fundicion resulte sulfurada. Pero haciéndose esta escoria menos fusible, es menester desarrollar mayor cantidad de calor en estos aparatos. Como á esta temperatura elevada el hierro descompone la sílice en presencia del carbon, resulta necesariamente que las fundiciones con coke son mas ricas en silicio que las producidas con carbon vejetal.

De cualquier modo que sea, cuando se ha acumulado en el crisol una cantidad conveniente de fundicion, se destapa con un urgon el agujero de salida que se habia tenido cerrado mientras la operacion por medio de un tapon de arcilla; el metal fundido se vierte y viene á caer en cavidades hechas en la arena, donde toma la forma de medios cilindros á los que se dá los nombres de *goa* ó *goita* segun sus dimensiones.

DE LAS FUNDICIONES.

§ 704. La fundicion que se obtiene en los hornos altos no es siempre idéntica: puede reducirse á dos tipos: la *fundicion gris* y la *blanca*.

La fundicion gris tiene un color que varía del gris negruzco al gris claro; es dulce, permite limarse y resiste al golpe del martillo.

La fundicion blanca tiene un brillo metálico y algunas veces color de plata, y al revés de la anterior es dura, con dificultad la ataca la lima y se quiebra fácilmente por el choque.

Se distingue tambien otra fundicion *goteada* que no es mas que una mezcla de fundicion blanca y gris que participa de las propiedades de una y otra.

La fundicion gris es por sus propiedades la que se emplea en la fabricacion de todos los objetos que pueden hallarse espuestos al choque. Estos se obtienen

por medio de una preparacion que se llama *vaciado*. Los vaciados son de primera ó segunda fusion, en el primer caso se recibe la fundicion al salir de los hornos altos en moldes de arena; así es como se vacian los objetos grandes como los tubos que sirven para hacer los acueductos, etc. Por el contrario, cuando quieren hacerse objetos pequeños que por consiguiente deben estar mas acabados, se vuelve á fundir la materia, ó bien en hornillos de tina á que se dá el nombre de *cubilots*, ó en hornos de reverbero. En este caso se hace que la fundicion vaya directamente á los moldes, ó se saca con cazos de hierro y se vacia en moldes convenientemente preparados. A este último procedimiento se dá el nombre de *vaciado á cucharadas*.

No todas las fundiciones se prestan igualmente al vaciado en segunda fusion, es necesario que sean ricas en carbon, sin lo cual perderian mucha fluidez afinándose parcialmente.

La fundicion blanca se emplea para hacer hierro dulce en barras. La mejor para este uso, pero tambien la mas rara, es la fundicion blanca cristalizada. Es sumamente dura y se presenta bajo el aspecto de láminas especulares, sirve principalmente para fabricar el acero. La fundicion blanca comun es menudo granujienta. Contiene generalmente manganeso y de 2 á 5 por 100 de carbono. Cuando un horno dá fundiciones grises se le puede con frecuencia hacer producir fundicion blanca, aumentando mas la cantidad del mineral. Entonces se dice que se obtiene por sobrecarga del mineral. Tambien puede transformarse la fundicion gris en fundicion blanca enfriándola rápidamente. Para ello, en el momento en que se acaba de vaciar la goa, se echa agua encima y la fundicion se enfria con mucha rapidez, volviéndose blanca. Este cambio puede esplicarnos la diferencia que existe entre ambas fundiciones.

En efecto, cuando se examina con un lente la fractura de la fundicion gris, se reconoce al punto que su color es debido á una multitud de escamitas negras diseminadas en toda la masa, que no son mas que grafito; por el contrario, la fundicion blanca presenta un color uniforme en toda su masa, de modo que puede decirse que en la fundicion gris uná parte del carbono no está mas que mecánicamente interpuesta, mientras que en la fundicion blanca todo el carbono existe en estado de combinacion. Nada mas sencillo ahora que esplicar la formacion de las fundiciones blancas ó grises en las condiciones que acabamos de indicar. La afinidad del hierro para con el carbono aumenta bastante con la temperatura, de modo que cuanto mas elevada sea, mas carbono puede disolverse. Si se enfria lentamente, el hierro queda solo combinado con la cantidad de carbono que puede tomar á esta temperatura, abandonando parte de él; pero como la accion es lenta, le vá dejando en forma de escamitas cristalinas. Por el contrario, en la fundicion blanca, como el enfriamiento es repentino, no puede separarse el carbono y queda enteramente en estado de combinacion. En los hornos altos se ven estos fenómenos á cada momento, y como es imposible tener constantemente una temperatura igual, la afinidad del hierro para con el carbono varía á cada instante, así se vé que frecuentemente se depositan en las grietas del horno, escamitas de grafito cristalizado que llegan á adquirir algunas veces considerables dimensiones.

Hemos dicho anteriormente que podia obtenerse á voluntad fundicion blanca ó fundicion gris, segun que se abandonase á un enfriamiento repentino ó graduado; es decir, que el paso de una de estas variedades á la otra depende de las condiciones del temple y destemple. Pero cuando las fundiciones contienen azufre, fósforo ó manganeso, frecuentemente quedan blancas aun despues de enfriarse con suma lentitud. Solo las fundiciones puras presentan estas transformaciones de un modo fijo y constante.

§ 705. La temperatura mas baja dá la fundicion mas rica en carbon y la

mas pobre en silicio y metales térreos. Una muy elevada produce, por el contrario, fundiciones muy silíceas y menos ricas en carbon.

Fácilmente podremos darnos cuenta de estas variaciones porque la reduccion del hierro que se verifica en presencia del carbon dá primero orígen al carburo de hierro, el cual á su vez obra sobre la sílice y los óxidos térreos que forman parte de la escoria á medida que la temperatura se eleva. Resulta de aquí óxido de carbono que se desprende, mientras que el silicio y los metales reducidos entran en combinacion con la fundicion no atacada y modifican su composicion.

Una escoria muy fusible no permite producir mas que fundicion blanca, lo cual fácilmente se concibe, porque en razon de su misma fusibilidad la materia no puede permanecer mucho tiempo en la parte mas caliente del horno para que tenga lugar la produccion de la fundicion gris.

Comprendida ya la transformacion del óxido de hierro de los minerales en carburo de hierro ó fundicion, vamos á pasar revista á los métodos por los cuales puede verificarse la conversion de esta fundicion en hierro dúctil.

TRANSFORMACION DE LA FUNDICION EN HIERRO DULCE.

§ 706. Esta operacion, que se llama *afinacion*, se ejecuta ó bien en *hornos pequeños* ó bien en *hornos de reverbero*.

El primer método dá un hierro muy dulce y por consiguiente de muy buena calidad, pero muy caro por la mano de obra. Se practica en un horno que no difiere sensiblemente de la forja catalana. Se llena la cavidad de combustible y poco á poco se va dando todo el aire que permita el fuelle. Cuando está en plena actividad el fuego, se hace penetrar en medio del carbon candente y encima de la abertura de la tobera una goa de fundicion que se monta en dos rodillos á fin de poderla manejar mas cómodamente. La fundicion está únicamente compuesta de hierro y carbono cuando se ha obtenido con carbon vejetal; y de hierro, carbono y silicio cuando se ha empleado el coke. Cuando la goa está en medio del fuego no tarda en fundirse y cae en forma de gotitas que sufren la accion del aire de la tobera; entonces el carbono y el silicio se queman, asi como tambien una parte del hierro, formándose ácido carbónico que pasa bien pronto al estado de óxido de carbono y ácido silícico que se une al óxido de hierro formado, de modo que resultan silicatos de hierro. La composicion de estos silicatos es variable; pero en general se aproximan á la fórmula

$$SiO^3,3FeO.$$

Calentando en contacto de la fundicion un silicato más básico, una porcion del óxido es reducido por el carbon y el silicio de la fundicion, y el silicato tiende á recobrar la composicion anterior. La fundicion tambien puede obrar sobre este último silicato, pero con mucha mayor dificultad, de modo que los silicatos que tienden á formarse se acercan á dicha fórmula. Sobre esta reaccion muy sencilla está fundada la conversion de la fundicion en hierro dúctil.

El metal fundido cae al fondó del crisol donde toma consistencia y se espesa mas y mas descarburándose, lo cual proviene de que el hierro es mucho menos fusible que la fundicion. El obrero agita con un hurgon esta masa pastosa para reunirla, y entonces se dice que el hierro *toma sér*. Cuando parece que hay bastante metal fundido se saca la goa, se aumenta á la vez el calor y el aire para que la materia quede mas fluida, y despues c onurgones los obreros levantan la masa para esponerla al aire del fuelle: esto es lo que se llama *tragar la lupia*. Por último, cuando parece que el hierro está bastante afinado se somete la lupia á la accion de un martillo movido por una máquina hidráulica,

cuyo golpeo la comprime fuertemente en todos sentidos, despues de lo cual se divide en tiras que se calientan de nuevo antes de forjarlas en barras.

El hierro que se obtiene por este método es de muy buena calidad, pero resulta una pérdida muy considerable. Asi es que de 100 quilógramos de fundicion no se sacan por término medio mas que 75 de hierro ductil.

AFINACION DE LA FUNDICION POR EL PROCEDIMIENTO INGLÉS.

§ 707. En Inglaterra se ha ideado afinar la fundicion por un procedimiento que permite obtener en muy poco tiempo la mayor cantidad de hierro, y sobre todo sustituir en los procedimientos de afinacion la ulla al carbon vejetal, perfeccion indispensable en un pais en que la madera escasea y es cara, mientras que la ulla se encuentra en gran abundancia. Pero aqui se presenta una dificultad; en efecto, si se opera como en los hornos altos, es decir, disponiendo el combustible y mineral en lechos alternativos, el sulfuro de hierro, que se encuentra frecuentemente en las ullas, daria orígen á la produccion de un sulfuro de hierro que pasando á la fundicion perjudicaria á la calidad del producto. La afinacion por el método inglés se divide en dos fases distintas como en el método de los hornos pequeños, de las que la segunda tiene por objeto reducir el hierro al estado metálico privándole de las materias que le hacen impuro, sin que tenga contacto con el carbon por medio de la llama sola.

A la primera operacion la denominan *finage*, á la segunda *puddlage*.

Aquella tiene por objeto hacer llegar la fundicion líquida por la accion del calor á una corriente de aire. Encontrándose las gotas fundidas en una atmósfera oxidante pierden las materias que puede quemar el oxígeno; á saber, el silicio y una parte del carbono. Como las fundiciones que se tratan asi, se obtienen generalmente en hornos altos de coke, contienen bastante proporcion de estas materias. Los silicatos que se producen en esta operacion se reunen en escorias, cuyo peso específico es menor que el de la fundicion y que por consiguiente sobrenadan en el metal fundido. Cuando el combustible ha bajado y la fundicion está en plena fusion, el aire que entra por las toberas actúa en la superficie del baño metálico líquido, y arroja fuera una parte de la escoria que cubre la superficie. La escoria obtenida en esta operacion contiene mayor proporcion de óxido metálico que la de los hornos altos. Tambien tiene silicatos que provienen del silicio, que existe combinado con el metal y que se ha quemado por la accion del aire de los fuelles. Terminada la operacion, el obrero hace correr el metal á una reguera, en la que se estiende en forma de plancha, y le enfria bruscamente echando agua, con lo que se obtiene una fundicion blanca muy quebradiza en placas, y que se conoce con el nombre de *metal fino*.

En esta primera operacion ó *finage* se quita á la fundicion la mayor parte de su silicio: para privarla del carbono se la somete á la otra que hemos llamado *puddlage*.

El horno en que se practica es una especie de horno de reverbero (fig. 69) cuya llama corre desde el hogar por encima de la planta en que se verifica el afinado de la fundicion hasta la chimenea. Se compone de una rejilla (fig. 70 y 71. V. las láminas) ú hogar A en que se pone el combustible, una puertecilla E que permite al obrero observar si la combustion tiene bastante actividad, añadir combustible y dar aire si se presume que la masa de oxígeno que hay en el horno no es suficiente. La planta B tiene el fondo de fundicion, y las paredes reforzadas son de piedra refractaria. Entre la planta y la rejilla existe una especie de puente P que impide que la llama esté inmediatamente en contacto con aquella y la obliga á subir por encima. La tapadera del horno G, va bajando desde la rejilla á la planta y está construida de ladrillos refractarios poco gruesos, porque esta parte del aparato tiene frecuentemente necesidad de repa-

raciones que exijen que se desmonte, asi como tambien el techado de fundicion que cubre esta pared refractaria. Más allá de la planta está la chimenea C separada de ella por un segundo puente P′ y que tiene en su parte mas alta un registro que sirve para regular el tiro: su altura es de unos 9 ó 10 metros sobre la planta. Se empieza por llenar de combustible la rejilla cuyo fondo está cubierto de materias sumamente refractarias, y para activar la corriente de aire se abre el registro. La planta de fundicion está cubierta de arena fina S ó de escorias menos fusibles que las escorias comunes, y que se emplean porfirizadas. De este modo queda perfectamente unido el fondo de la planta; se carga de metal fino y cuando empieza la operacion se cierra el registro y se deja el tiempo conveniente para que se verifique la afinacion. Para cerciorarse de que marcha bien la operacion, puede el obrero abrir una aberturita que da á la planta. Cuando se necesita trabajar en lo interior se entra por la puerta Q.

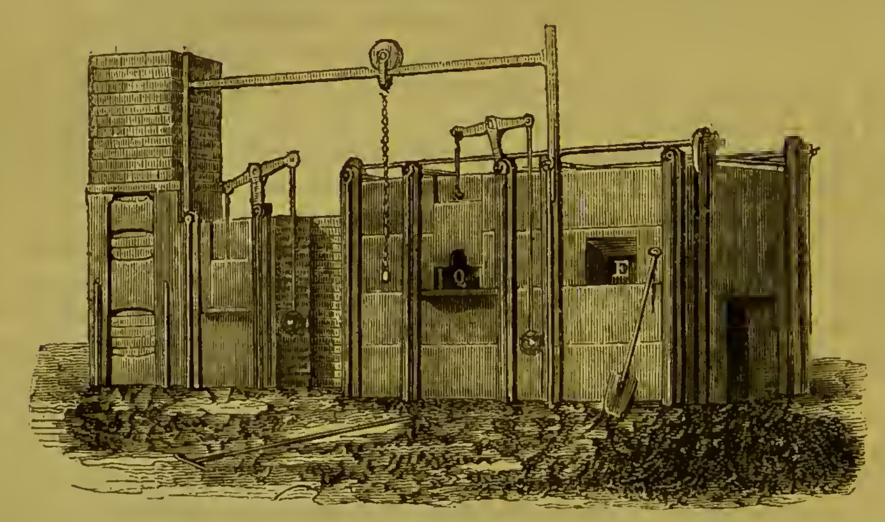


Figura 69.

Dispuesto así el metal sobre la planta se le ve enrojecerse bien pronto, y despues blanquear, desprendiéndose de su superficie llamitas azules que proceden del óxido de carbono. El tiro es bastante fuerte para que la planta se halle siempre en una atmósfera oxidante y que la llama no solo pase á la chimenea sino que salga por su parte superior, que es una de las señales para conocer algunas veces si marcha bien la operacion. Cuando el metal fino ha tomado un estado semi-pulverulento, semi-pastoso, el obrero procede á trabajar la fundicion, ó sea á su afinacion (puddage). Revuelve la masa de modo que todas sus partes se pongan sucesivamente en contacto con el óxido de hierro, que quema con su oxígeno el carbono que mantenia impuro todavia el metal. Solo en el color el en lo que puede conocer el obrero si la materia está suficientemente trabajada. Cuanto mas se prolongue la operacion, mas puro es el metal; pero tambien se pierde mayor cantidad de él. Es necesario por lo tanto suspenderla en el momento en que aparece el color del metal, que solo una larga práctica permite al obrero apreciar.

Entonces se coje volteándola sobre un hurgon una pequeña masa de metal á la cual se reunen bien pronto partículas metálicas menos considerables. Cuando esta masa ha adquirido suficiente grueso, se saca y se pone bajo el martinete machacándola hasta que tome la figura de un paralelepípedo. La pequeña cantidad de escoria que queda en la masa se esprime redoblando el martilleo. Cuando se ha batido suficientemente la masa de hierro, si está todavía caliente, se la pasa por los cilindros preparadores y despues por los estensores.

Lo mismo en la puddlage que en la finage la conversion de la fundicion en hierro dúctil se efectúa por la accion recíproca del carburo de hierro y de los silicatos de hierro muy básicos con quienes está en contacto.

Para terminar la historia de los productos artísticos, obtenidos por medio del hierro, diremos algunas palabras sobre los aceros.

ACERO.

§ 708. Con este nombre se designa un carburo de hierro que contiene menos carbon que la fundicion.

Puede prepararse ya quitando á esta última cierta cantidad de carbon y tendremos lo que se llama *acero natural*, ya uniendo hierro al carbon y resulta entonces el *acero de cementacion*.

La preparacion del acero natural se practica por medio de fundiciones puras es decir, que no contengan nada de azufre.

En efecto, fácil es de concebir que si el hierro retuviese algo de él seria difícil separársele sin quitarle mucho carbono. Para la preparacion del acero natural se emplean minerales manganesíferos que dan fundiciones brillantes, laminosas y cargadas de carbono: el manganeso hace que las escorias sean muy fluidas y retarda su accion descarburante. Estas fundiciones se preparan con carbon vejetal á una temperatura baja; por consiguente contienen poco silicio y la proporcion de carbon es por término medio $\frac{5}{100}$. Se las afina en hornos pequeños de modo que les quede todavia carbono. Solo por la práctica puede apreciarse el momento en que se debe suspender el afinado para obtener el acero. En seguida se trabaja como el hierro comun, se martilla y se reduce á barras; pero de este modo no puede obtenerse el acero bien homogéneo porque el refinado da hierro dulce al mismo tiempo que hierro acerado. Es necesario por lo tanto escojer estas dos especies de hierro, para lo cual se hace la operacion conocida con el nombre de *temple* que consiste en calentar fuertemente el estremo de las barras, sumerjirlas en agua fria y despues batirlas. Si la barra se quiebra, es acero; si no, es únicamente hierro dulce. En Alemania, á orillas del Rhin, es donde principalmente se fabrica esta especie de acero.

El acero se prepara mas generalmente por cementacion en grandes cajas fijas de 3 á 5 metros de largas, y de 7 á 9 decímetros de anchas y de altas, cuya temperatura puede elevarse por medio de un hogar dispuesto de tal modo que la llama las rodee por todas partes y que estén cubiertas por su horno. Se disponen capas alternativas de brasca ó de carbon fino, al que se añaden algunas veces cenizas y sal marina, y de barras de hierro poco gruesas: se sostiene el fuego por diez ó quince dias seguidos, segun el espesor de las barras. El obrero saca de cuando en cuando del horno de cementacion una barra de muestra para reconocer hasta qué grado está carburada. Cuando se ve que lo está suficientemente, se deja enfriar el horno y se sacan las barras.

La sola inspeccion de la superficie de la barra metálica, basta para conocer que se ha producido una reaccion entre el hierro y el carbono.

En esta operacion la carburacion se efectúa de afuera adentro, asi es que las capas estan sobrepuestas en el mismo órden en que estan carburadas, quedando á la parte esterior la que mas lo está. El acero obtenido asi no es homogéneo y presenta en su superficie una especie de ampollas que harian creer que ha estado fundido y que se han desprendido gases de su interior; por esta razon se llama *acero ampollado*: se martilla y se pasa por el cilindro con lo que queda mas homogéneo.

Pero á fin de hacer desaparecer los defectos del acero, es preciso hacerle esperimentar una preparacion que por primera vez se practicó en Inglaterra en 1750, y cuyo objeto es darle mayor homogeneidad. Para ello, se toma un gran crisol que se llena de brasca, se practica una cavidad en su parte superior y se la llena con una mezcla íntima de carbon y acero de cementacion, cortado en barras muy pequeñas. En seguida se cubre el crisol con brasca ó con materias vítreas fusibles para evitar el contacto del aire, y se pone en un horno de viento. Se eleva la temperatura de tal modo, que entre en fusion el acero y entonces presentando el hierro mayor superficie al contacto del carbon, y como además la fusion renueva las superficies, el acero queda igualmente carburado en todas sus partes. No falta mas que forjarle á martillo y estirarle en barras. Asi se obtiene el acero Osman de Inglaterra, que contiene menos carbon que el de Francia, pero sobre todo menos silicio y fósforo. Este acero presenta una testura muy homogénea, es dúctil y maleable y sirve para los usos mas delicados de cuchillería y bisutería.

Un acero de calidad superior es el *acero indio* ó *wootz*. Los indios le obtienen carburando el hierro por medio de ciertas plantas. Su preparacion es poco conocida. Segun parece, no se prepara mas que en pequeñas porciones y precisamente por esta razon es mas homogéneo y fácil de trabajar.

Para ciertos instrumentos, como por ejemplo, los arados, seria el acero muy quebradizo, y el hierro dulce se desgastaria con mucha rapidez. Es preciso por lo tanto, reunirlos en tales proporciones que la mezcla sea á la vez resistente y que se desgaste con dificultad. Se emplean con este objeto aceros adamascados hechos con aceros de cementacion batido en todos sentidos, de modo que las moléculas de hierro dulce se mezclen en lo posible con las de acero, tanto en lo interior como en la superficie. Otro medio de obtener el acero adamascado consiste en hacer telas de acero, por decirlo asi; para lo cual se ponen alternativamente barras de hierro dulce y de acero puro, se eleva la temperatura al rojo blanco y se martillan, con lo que se sueldan y mezclan. Asi se obtiene un hierro carburado muy duro que goza de algunas notables propiedades.

Si se ha batido el acero de cementacion no homogéneo hasta reducirle á láminas, la superficie está á la vez formada de hierro dulce y de hierro carburado: sumerjiéndole en agua que contenga ácido sulfúrico ó ácido nítrico, se quita la primera capa de metal que es hierro dulce, porque es mas blando y porque ha debido venir á la superficie con la operacion del batido; de este modo queda á descubierto la segunda capa de metal formada de hierro dulce y hierro acerado. Las partes que contienen carbon toman un color negro de despues que se ha limpiado la lámina con agua de cal para que resalten bien las manchas: algunas veces se necesitan muchas lociones con agua acidulada porque no existe el adamascado mas que en la superficie.

Al tratar de la preparacion del acero de cementacion hemos dicho que algunos fabricantes ponian en el cemento una cantidad de sal marina: el acero obtenido en estas circunstancias presenta con bastante frecuencia mayor dureza que el acero comun, lo cual puede esplicarse fácilmente segun una curiosa y reciente observacion de M. Jacquelain que ha visto que uniendo unas 4 milésimas de potasio al hierro dulce, puede obtenerse un compuesto muy ágrio y dotado de las propiedades que caracterizan á los aceros. Tal vez las propiedades que se han observado deban atribuirse al sodio contenido en los productos precedentes.

§ 709. Si un pedazo de hierro se espone á una alta temperatura y despues se enfria bruscamente sumerjiéndole en agua, no adquiere ninguna cualidad nueva. Si se calienta fuertemente el acero y se deja enfriar naturalmente, no se altera tampoco: pero sumerjiendo en agua fria una barra de acero al rojo blanco

se vuelve muy dura y quebradiza, y su dureza es tanto mas considerable cuanto mayor sea la diferencia de las temperaturas estremas. El acero templado asi puede rayar el vidrio, aumenta de volúmen y por consiguiente su peso específico disminuye. Este segundo fenómeno se esplica diciendo que enfriándose bruscamente las moléculas esteriores toman una posicion fija que impide que las capas interiores pierdan el volúmen que habian adquirido por la dilatacion. Se observa un fenómeno contrario relativamente á ciertos metales. Asi es que como veremos mas adelante, el metal de campanas se contrae cuando se templa. Puede verificarse el temple en agua á diversas temperaturas, en aceite, en sebo y en mercurio. Este último, apenas dá resultados satisfactorios; generalmente es un temple demasiado duro, es decir, que el metal queda muy quebradizo, resultado que proviene de la gran conductibilidad del mercurio; de modo que es preciso *recocerle*.

Para dar al acero el temple que se quiera, se empieza algunas veces por templarle al máximum y despues de calentado á una temperatura conveniente se deja enfriar con lentitud.

Segun el uso á que se destina es menester recocerle de diferente modo. En esta operacion sirven de guia los colores que toma el acero que provienen en parte de la oxidacion del acero calentado al aire. En la superficie se forman películas delgadas, trasparentes, que presentan el fenómeno de los anillos de color. Para quitar al acero los colores variados que le dá el recocido se frota con papel de vidrio. Por este medio se quita algo de color á los muelles de reloj y se hace que quede incolora una parte de las hojas de sable.

En ciertos objetos es indispensable el recocido, por ejemplo, en los muelles de reloj, que si fuesen muy quebradizos no podrian arrollarse en espiral. He aquí los colores que toma el acero á las diversas temperaturas del recocido:

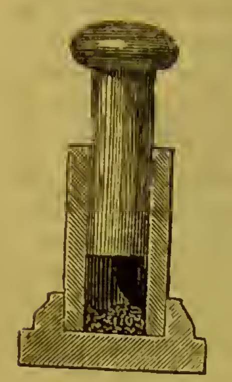
á 220 grados. . .	Amarillo claro (navajas de afeitar y cortaplumas).
245	Amarillo de oro.
255	Pardo.
265	Púrpura.
285 á 290 . . .	Azulado.
300	Indigo (muelles de reloj).
330	Verde mar.

Por mucho tiempo se ha creido que la propiedad que adquiere el acero de endurecerse por el temple procedia de causas puramente mecánicas; pero esperiencias precisas han demostrado que estas modificaciones deben referirse á causas puramente químicas. En el acero templado, lo mismo que en la fundicion blanca, el carbono está enteramente en estado de combinacion, mientras que se encuentra en parte bajo la forma de grafito en el acero que no ha sufrido la operacion del temple.

ANÁLISIS DE LAS FUNDICIONES Y LOS ACEROS.

§ 710. Las fundiciones y los aceros contienen diversos elementos, de los que los mas importantes son el carbono y el silicio: tambien se encuentran en ellos azufre y fósforo: vamos á esponer sumariamente el método que hay que seguir para dosificar estos diversos elementos. Si se opera sobre la fundicion gris ó el acero sin templar, sustancias fácilmente atacables por la lima, se reduce á limaduras la materia. Si la sustancia que quiere someterse al análisis es fundicion blanca ó acero templado, sustancias quebradizas y que resisten á la lima se emplea un aparato que se compone de un cilindro cerrado por un estremo

con un disco de acero (fig. 72), en el cual entra un piston tambien de acero; golpeando con este piston sobre los fragmentos de fundicion ó acero introducidos en el cilindro se obtiene una materia desigualmente pulverizada que se pasa por tamiz de seda. Si se trata de dosificar el carbono contenido en la sustancia, se pesan 5 gr. que se mezclan con un gran esceso de cromato de plomo; se toman cerca de los tres cuartos de la mezcla y se les añade clorato de potasa mezclándole perfectamente. Esta mezcla se introduce en un tubo de vidrio estirado por un estremo, como los que se emplean en las análisis de las sustancias orgánicas, y se hecha encima la otra cuarta parte de la mezcla que no tiene clorato de potasa. A la estremidad libre del aparato se adapta un tubo en U destinado á retener la humedad de la mezcla, y á continuacion un aparato de bolas de Liebig lleno de una disolucion de potasa cáustica con el objeto de retener el ácido carbónico formado por la combustion del carbono de la fundicion á espensas del oxígeno del cromato de plomo y del clorato de potasa. El aumento de peso de este último tubo dará por lo tanto á conocer la cantidad de ácido carbónico producido, y por consiguiente el peso de carbono contenido en la fundicion.


Figura 72.

Este método muy sencillo permite dosificar el carbono total contenido en la fundicion; pero hemos visto que este elemento se hallaba bajo dos formas, á saber: en estado de carbono grafitoso inatacable por los ácidos diluidos, y de carbono atacable, susceptible de unirse al hidrógeno naciente y de producir carburos de hidrógeno fétidos. A fin, pues, de conocer las proporciones de carbono contenido bajo estas formas en una fundicion dada, despues de determinar la cantidad de carbono total por la esperiencia anterior, se tratará un peso determinado de esta sustancia con ácido clorídrico diluido; el carbono grafitoso que no es atacado quedará como resíduo. Pero como la fundicion ó el acero contienen silicio, este último se convertirá en sílice insoluble que se mezclará con el grafito. Para dar á conocer su proporcion exacta, se secará el precipitado, despues se pesará y en seguida se le calcinará en oxígeno: pesándole nuevamente se conocerá el peso de la sílice y por consiguiente, por diferencia, el del carbono. Este último tratamiento permite, pues, determinar á la vez la proporcion de grafito y la de silicio contenido en una fundicion ó en un acero.

El azúfre y el fósforo pueden dosificarse reduciendo estos cuerpos al estado de ácidos sulfúrico y fosfórico, resultado á que se llega tratando la materia con agua régia. El ácido sulfúrico se precipita de la disolucion en estado de sulfato de barita y el ácido fosfórico en el de fosfato de hierro.

§ 711. Un distinguido ingeniero, M. Jullien, que por espacio de 10 años se ha ocupado en el estudio de los hierros y los aceros, considera los carburos de hierro, fundicion ó acero, como simples disoluciones de carbono en el hierro y no, segun dice Karsten, como disoluciones de policarburos.

Segun M. Jullien, el carbono y el hierro son incapaces de combinarse: una vez disuelto en el metal el carbono, permanece en él sea cualquiera el enfriamiento que esperimente; solo cuando el hierro saturado, líquido, se enfria lentamente deposita en estado de grafito la proporcion de carbono que constituye la diferencia entre el que es capaz de disolver estando líquido y el máximum de lo que puede disolver en estado sólido. Segun esto, el acero es una disolucion de carbono en el hierro sólido cuyo máximum de saturacion podrá ser cerca de 2 por 100: y la fundicion una disolucion de carbono en el hierro líquido cuyo máximum llega á 5,25 por 100.

El carbono en contacto con el hierro á la temperatura del rojo cereza, se vuelve en cierto modo líquido y se infiltra en el metal como en el agua en una

esponja; de aquí el fenómeno de la cementacion. Basta, pues, calentar el acero al rojo cereza para liquidar el carbono. Tomando pues una fundicion y haciendo reaccionar sobre ella un cuerpo oxigenado, este obrando en la superficie sustraerá poco á poco el carbono: de aqui la formacion del acero de forja.

Tomando acero bien saturado de carbono y teniéndole por mucho tiempo á la temperatura del rojo blanco, cuando despues de frio se rompe, presenta una testura cristalina de facetas anchas, es frágil y le ataca la lima. En este caso el hierro ha cristalizado por haberse destruido su poder emisivo á una temperatura próxima á su liquidacion.

Calentando este mismo acero en facetas al rojo cereza y sumerjiéndole en agua fria, tiene, cuando se quiebra despues de frio, una testura granujienta muy fina y blanca, y además una dureza que no reconoce otra superior mas que la del diamante. Aquí el carbono es el que cristaliza por exaltacion de su facultad emisiva. M. Jullien deduce de estos hechos las conclusiones siguientes:

El acero dulce es una disolucion de carbono blando en hierro sólido saturado á la temperatura de la cementacion. Por el contrario, el acero templado es una disolucion de carbono cristalizado en hierro sólido.

La fundicion gris es una mezcla de grafito y acero al máximum de saturacion. La fundicion blanca es una disolucion de carbono cristalizado en hierro líquido antes que este haya tenido tiempo de solidificarse.

Estas conclusiones de M. Jullien se fundan en los principios siguientes que ha desarrollado en su opúsculo sobre el calórico latente, á saber que:

1.° Existen cuatro estados de los cuerpos, el estado *cristalino, el estado blando, el estado líquido y el estado gaseoso*.

2.° Los cuerpos dotados de un poder radiante considerable, tales como el carbono, los silicatos y el agua, tomados en estado líquido y sometidos al enfriamiento, se conducen de un modo enteramente diverso que los cuerpos dotados de un débil poder radiante, como los metales, oro, plata, cobre, hierro, etc.

Así es, que mientras los primeros, templados en un medio que aumente su poder emisivo, cristalizan tanto mas íntegramente cuanto mas enérgico sea el temple; los segundos en las mismas condiciones pasan al estado blando. Si en vez de esto se sumerjen los primeros en un medio que tienda á destruir todo poder emisivo, pasan tanto mas completamente al estado blando cuanto mas dulce sea el temple. Por el contrario, en los segundos se manifestará el efecto inverso cuando se los coloque en idénticas condiciones. No entraremos en mas largos detalles sobre este asunto, pues que nos proponemos volver á insistir en él en otras circunstancias.

FIN DEL TOMO PRIMERO.

INDICE.

LECCION DÉCIMA-QUINTA.

LECCION DÉCIMA-SESTA.

LECCION DÉCIMA-SÉTIMA.

LECCION DÉCIMA-OCTAVA.

LECCION DÉCIMA-NOVENA

LECCION VIGÉSIMA.

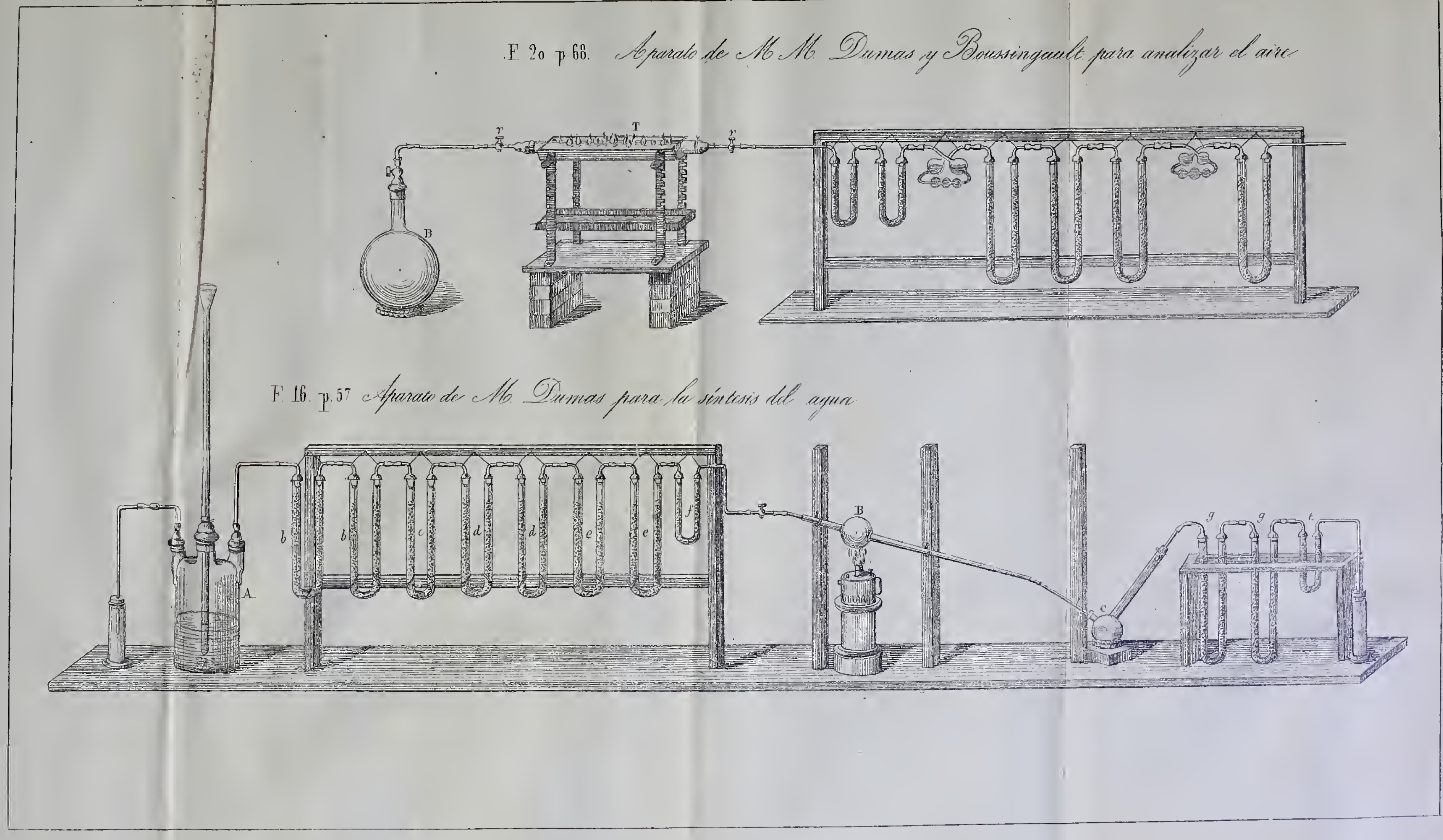
LECCION VIGÉSIMA-PRIMERA.

LECCION VIGÉSIMA-SEGUNDA.

LECCION VIGÉSIMA-TERCERA.

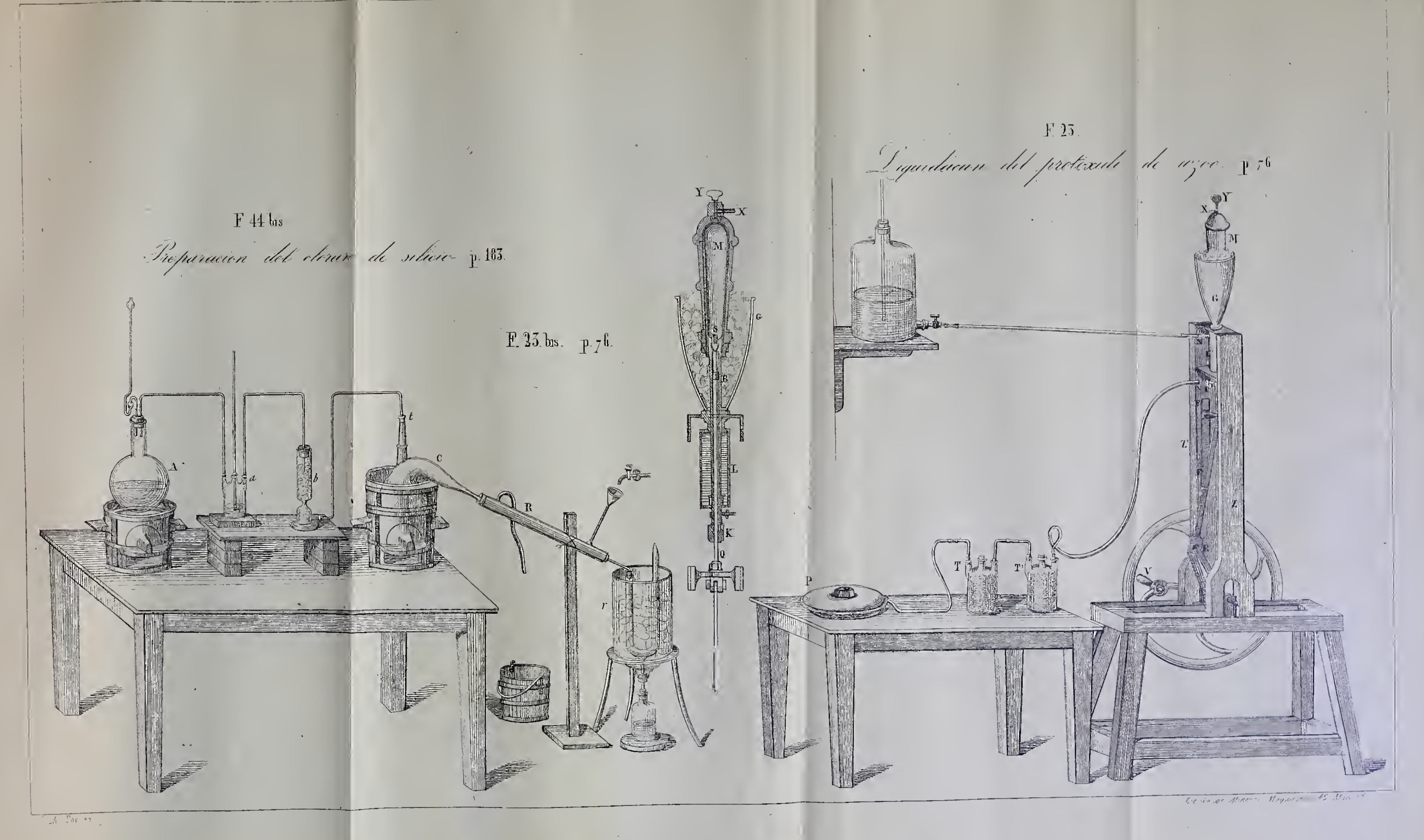
LECCION VIGÉSIMA-CUARTA.

LECCION VIGÉSIMA-QUINTA.


F. 20 p. 68. Aparato de MM. Dumas y Boussingault para analizar el aire
F. 16. p. 57 Aparato de M. Dumas para la síntesis del agua

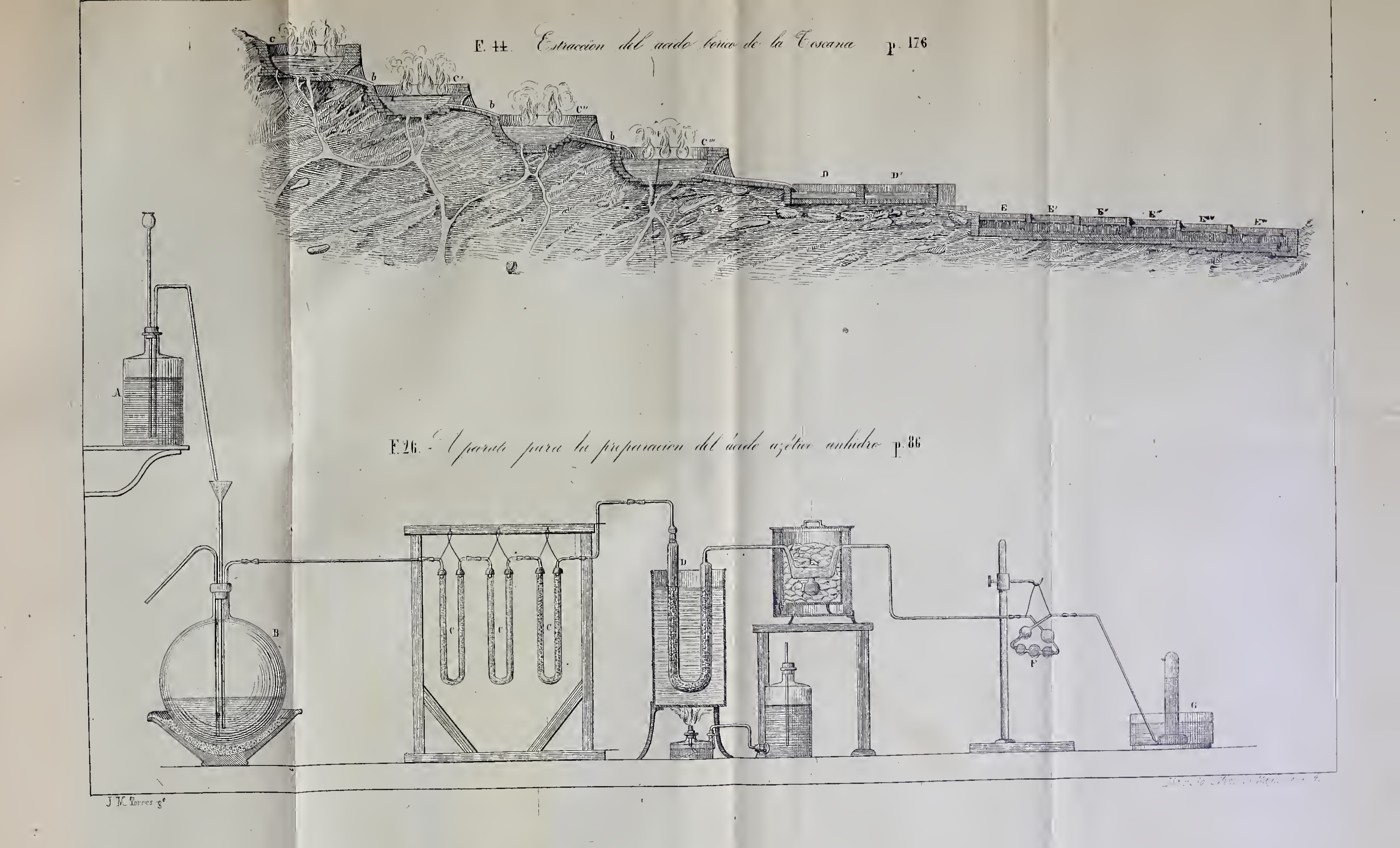
LECCION TRIGÉSIMA.

LECCION TRIGÉSIMA-PRIMERA.


F. 44 bis
Preparacion del cloruro de silicio p. 183
F. 23 bis. p. 76.
F. 23.
Liquidacion del protoxido de azoe. p. 76
A
a
b
t
C
R
r
Y
X
M
G
S
B
L
K
Q
P
T
T'
V
Z

LECCION TRIGÉSIMA-QUINTA.

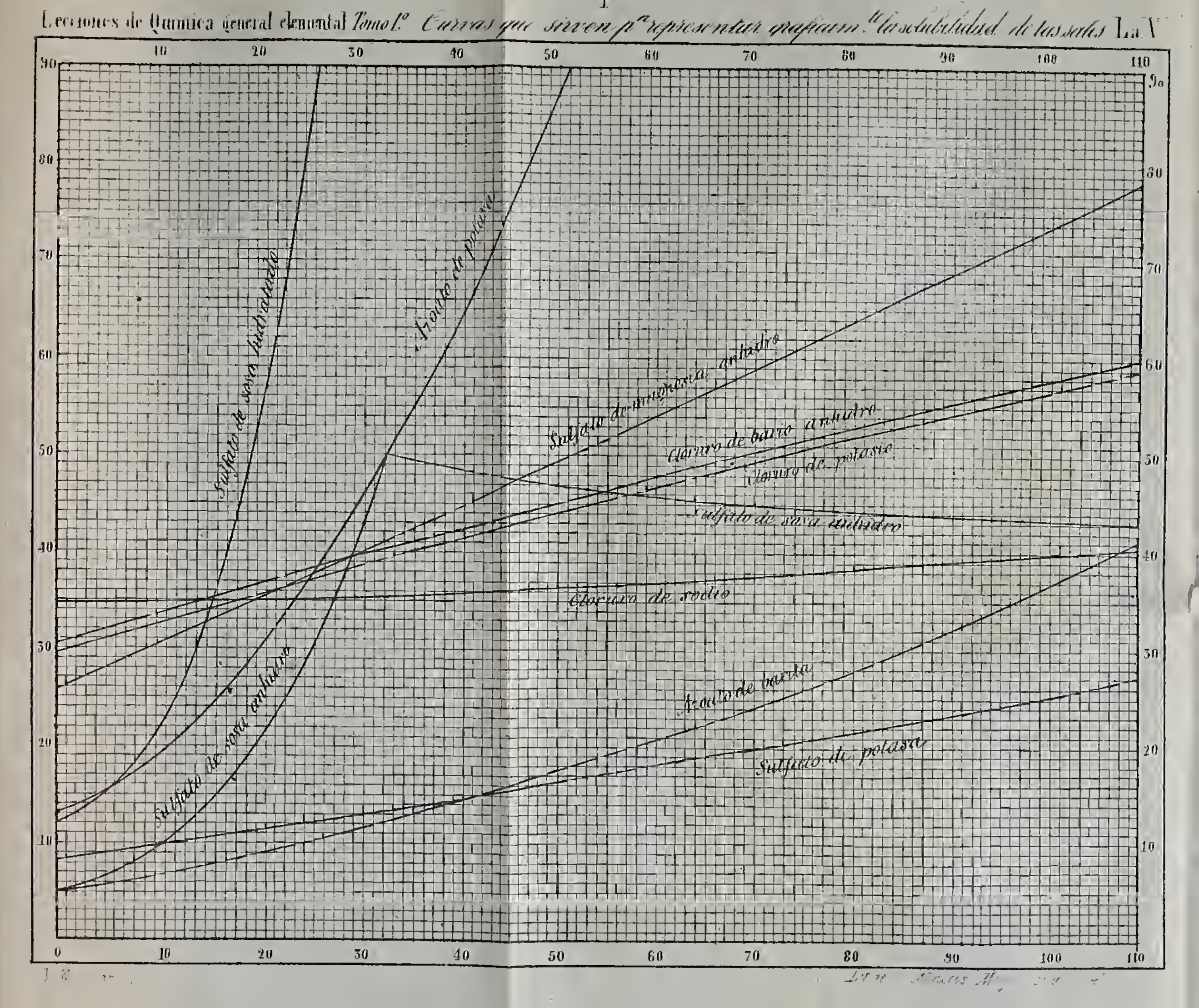
LECCION TRIGÉSIMA-SESTA.


F. 44. Estraccion del acido borico de la Toscana p. 176
F. 26. Aparato para la preparacion del ácido azótico anhidro p. 86
A
B
C
D
E
F
G
J. M. Torres g.º

F. 37. *Fabricacion industrial del acido sulfurico* p. 136.

F. 35 p. 278.

Lecciones de Química general elemental Tomo 1.º Curvas que sirven p.ª representar gráficam.te la solubilidad de las sales L.a V



Horno de 2 altos de la Fábrica imperial de Sevres

Fig. 61 p. 358

E

E'

E''

X

Y

G'

G

A

F. 62 p. 358

Corte encima del suelo

Fig. 63 p. 358

Corte por X.Y.

Fig. 60 p. 358.

Apilado

J. M. Porres gᵒ

Horno alto

F. 66. p. 380.

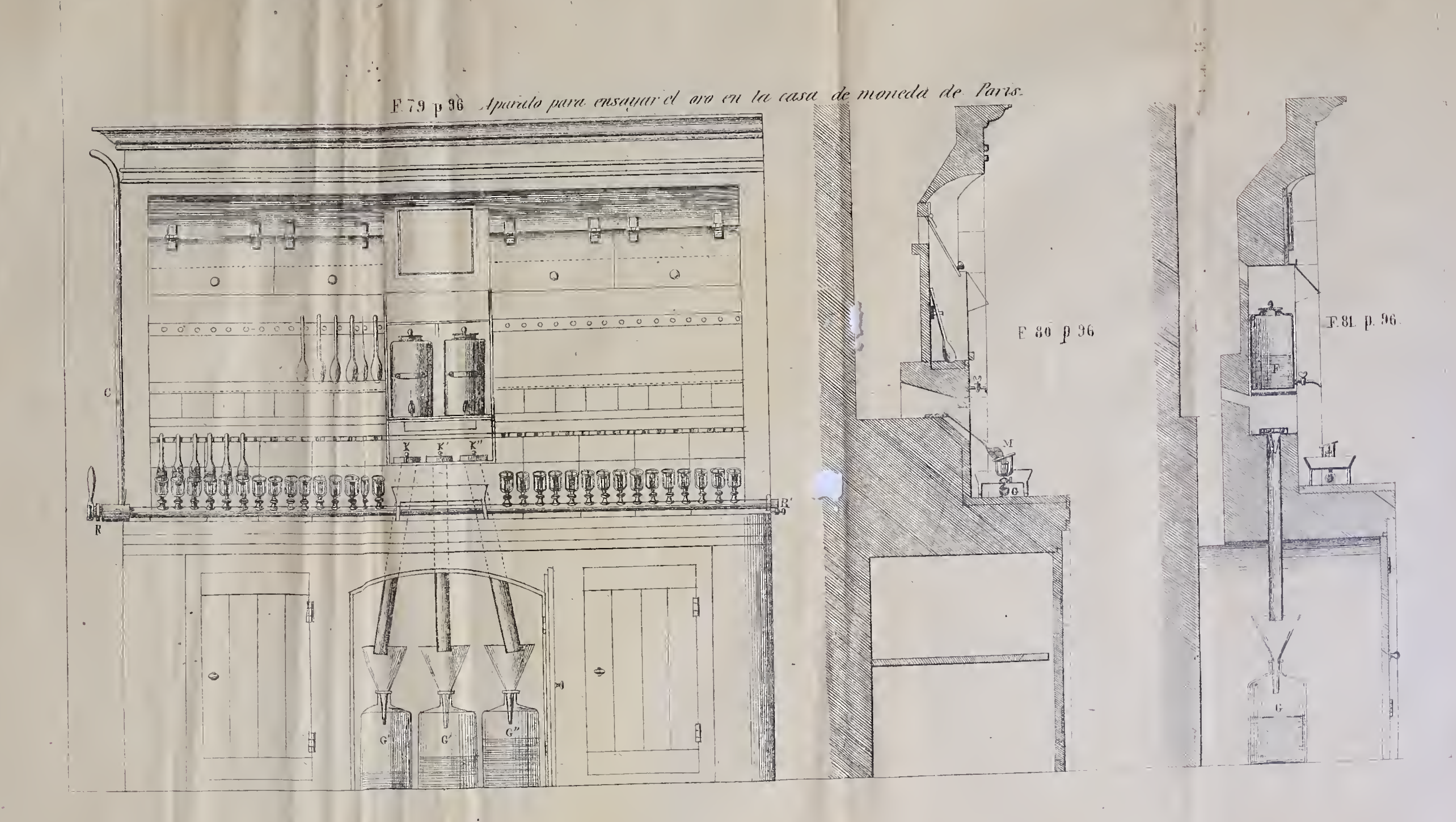
F. 67 p. 380.

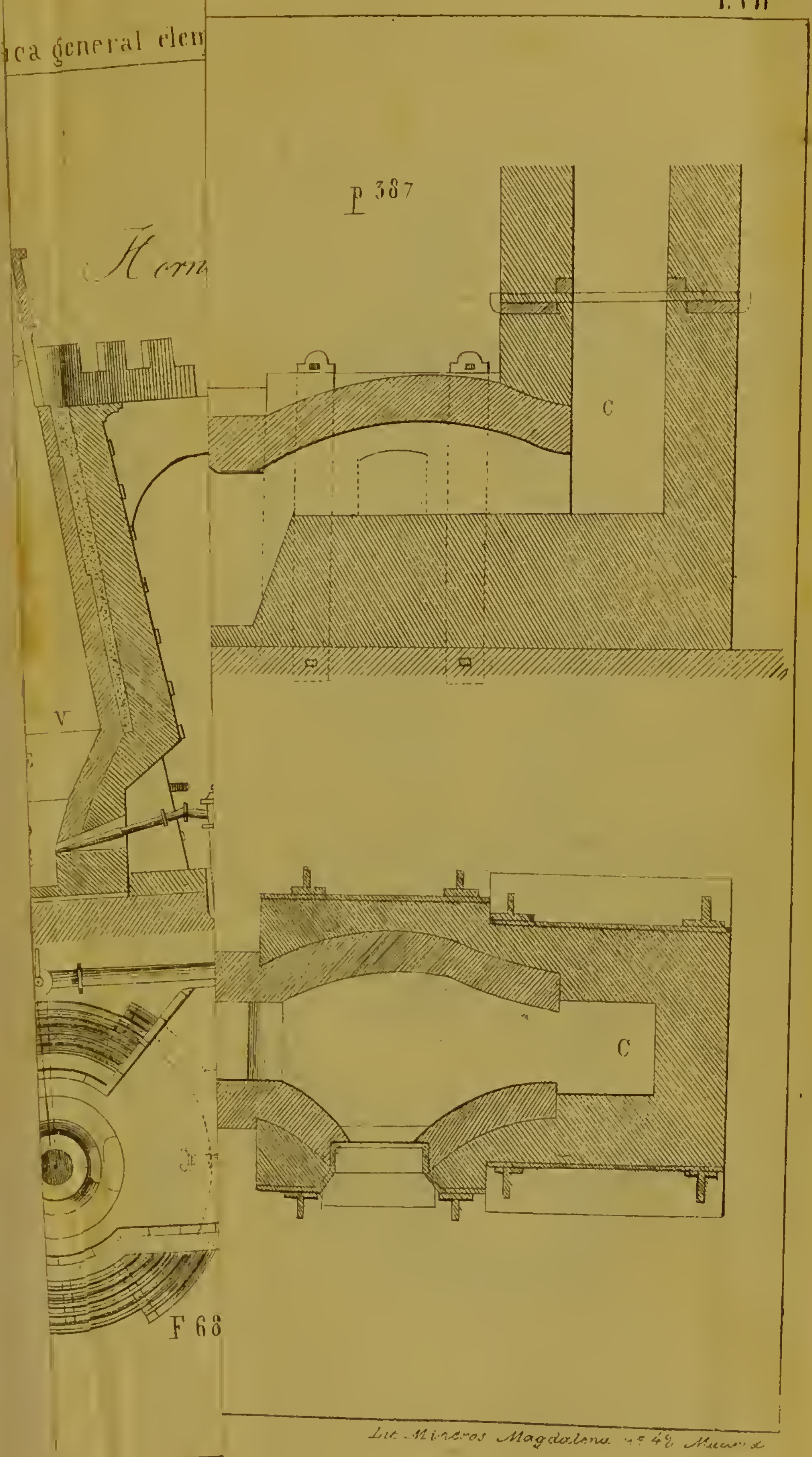
F. 68. p. 384

F. 70. Horno de pudelage p. 387

F. 71 387

Lit. M. Pérez Magdalena nº 42 Madrid


F. 79 p. 96 Aparato para ensayar el oro en la casa de moneda de Paris.
F. 80 p. 96
F. 81 p. 96
C
R
R'
K
K'
K''
G
G'
G''
M
F



Lit. Mineros Magdalena nº 42 Madrid

ent/°

LVIII

79 p 96

F. 81. p. 96.

K K' K''

F

G'

G

LECCIONES

DE

QUIMICA GENERAL ELEMENTAL.

LECCIONES

DE

QUIMICA GENERAL ELEMENTAL.

ESPLICADAS

EN LA ESCUELA CENTRAL DE ARTES Y MANUFACTURAS DE PARIS,

y dedicadas á M. CHEVREUL.

POR M. AUGUSTO CAHOURS,

Examinador de química en la Escuela imperial politécnica, Ensayador de la casa de moneda de Paris, caballero de la Legion de honor, miembro de la Sociedad filomática de Paris, de la Academia de Ciencias y Bellas letras de Rouen, etc.

TRADUCIDAS

POR DON RAMON RUIZ GOMEZ.

TOMO SEGUNDO.

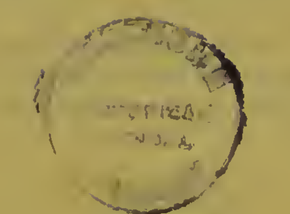
MADRID.

IMPRENTA DE MANUEL DE ROJAS.

Pretil de los Consejos, 3, pral.

—

1857.



LECCION TRIGÉSIMA-SÉTIMA.

CROMO.—COBALTO.—NIQUEL.

Preparaciones y propiedades del cromo.—Oxidos.—Protóxido.—Sesquióxido, ácido crómico y cromatos.—Acido clorocrómico.—Cloruros de cromo.—Alumbre de cromo.—Caractéres distintivos de las sales de sesquióxido de cromo.=Cobalto.—Oxidos.—Cloruros.—Esmalte ó azul de cobalto.—Azul Thenard.—Azoato y sulfato de cobalto.—Caractéres distintivos de las sales de cobalto.=Niquel.—Oxidos.—Aleaciones.—Caractéres distintivos de las sales de niquel.

CROMO.

§ 712. El cromo, cuyo descubrimiento se debe á Vauquelin, se obtiene esponiendo á la accion de un fuego muy violento de forja en un crisol brascado una mezcla de 4 partes de sesquióxido de cromo y de 1 parte de carbono.

Si esta alta temperatura se sostiene por suficiente tiempo, se obtiene una masa porosa metálica que no es mas que carburo de cromo. Para separar el carbono del metal se reduce la sustancia á polvo muy fino, y se somete á una nueva calcinacion despues de haberla mezclado íntimamente con sesquióxido de cromo y borax.

Podria obtenerse cromo metálico puro reduciendo el sesquicloruro de cromo por medio del potasio. Entonces se presenta bajo la forma de un polvo de color gris metálico que tiene la propiedad de inflamarse, calentándole en contacto del aire.

§ 713. El cromo preparado por el primer método es un metal de color gris, muy duro, que raya fácilmente el vidrio y no se combina con el oxígeno, sino al calor rojo. Se disuelve con facilidad en el ácido clorídrico y el sulfúrico diluidos, desprendiendo hidrógeno.

Su peso específico se representa por 6,0.

El cromo forma con el oxígeno seis combinaciones definidas que pueden formularse del modo siguiente:

1.° Protóxido de cromo. CrO correspondiente á FeO.
2.° Sequióxido. . . . Cr^2O^3 correspondiente á Fe^2O .
3.° Oxido salino . . . Cr^3O^4 correspondiente á Fe^3O^4.
4.° Acido crómico. . . Cr^3O^4 correspondiente á FeO^4.
5.° Acido percrómico. . Cr^2O^7 correspondiente á Mn^2O^7.
6.° Oxido salino . . . $CrO^2=CrO^3,Cr^2O^3$ que no corresponde á ningun compuesto conocido del hierro.

No examinaremos aqui detalladamente mas que el sesquióxido de cromo y el ácido crómico, en razon de las aplicaciones de que son susceptibles.

PROTÓXIDO DE CROMO.

§ 714. En estado anhidro no es mas conocido este óxido que el protóxido de hierro; hasta ahora no ha podido aislarse mas que el hidrato. Este último se obtiene echando potasa cáustica en una disolucion de protocloruro de cromo. El precipitado pardo oscuro que se forma repentinamente descompone bien pronto el agua, absorve su oxígeno y se transforma en un compuesto mucho mas estable. Este nuevo óxido, cuya fórmula es

$$Cr^3O^4$$

puede compararse al óxido de hierro magnético y se representa como este último por una combinacion de protóxido y de sesquióxido que puede formularse del modo siguiente:

$$CrO,Cr_2O_3.$$

SESQUIÓXIDO DE CROMO.

§ 715. El sesquióxido de cromo se obtiene puro por varios métodos. Puede prepararse:

1.° Calentando en un crisol de porcelana cromato de oxídulo de mercurio. Este último metal se volatiliza, una parte del oxígeno se desprende en forma gaseosa y se obtiene un resíduo de un hermoso color verde. La reaccion puede esplicarse por medio de la ecuacion:

$$2(Hg^2O,CrO^3)=Cr^2O^3+4Hg+5O.$$

2.° Sometiendo á la accion del calor rojo el bicromato de potasa. Se desprende oxígeno como anteriormente y se obtiene una mezcla de cromato néutro de potasa y de sesquióxido de cromo.

Por medio de lociones en agua caliente se separa el óxido del cromato.

$$2(KO,2CrO^3)=Cr^2O^3+3O+2(KO,CrO^3).$$

3.° Calentando al rojo oscuro una mezcla de 2 partes de bicromato de potasa y 1 de azufre. El ácido sulfúrico que se ha formado á espensas del oxígeno del ácido crómico se combina con la potasa, y queda un resíduo verde de óxido de cromo. Se lava varias veces este último con agua hirviendo para quitarle el sulfato de potasa, y se calcina el óxido en contacto del aire para privarle del azufre que contiene en esceso. La ecuacion siguiente esplica la reaccion:

$$KO,2CrO^3+S=Cr^2O^3+KOSO^3.$$

4.° Calentando al rojo una mezcla de:

Bicromato de potasa. . . .	1 parte.
Sal amoniaco.	1 ½
Carbonato de potasa. . . .	1

Se forma agua y carbonato de amoniaco que se desprenden en vapor, obteniendo por resíduo óxido de cromo y cloruro de potasio: este último se separa lavándole en agua caliente. La reaccion puede espresarse por la ecuacion:

$$(CrO^3)^2.KO+KO,CO^2+2(ClH,AzH^3)$$
$$=2KCl+Cr^2O^3+5HO+CO^2,AzH^3+Az.$$

5.° El cloro descompone al rojo el cromato de potasa; se desprende oxígeno y se obtiene un resíduo formado de cloruro de potasio y de sesquióxido de cromo. Se separa uno de otro por lociones convenientes. Preparado asi, el sesquióxido se presenta en forma de laminitas cristalinas de color verde.

$$2(CrO^3,KO)+2Cl=2KCl+Cr^2O^3+5O.$$

6.° Puede obtenerse por último en forma de cristalitos romboédricos descom-

poniendo al calor rojo en un tubo de porcelana el ácido *clorocrómico* CrO^2,Cl. Al fin de la operacion las paredes del tubo quedan tapizadas de una multitud de cristalitos de color verde negruzco muy intenso; son isomorfos con la alúmina cristalizada ó corindon; muy duros y rayan el vidrio. Su densidad es 5,21. La reaccion puede espresarse del modo siguiente:

$$2CrO^2Cl = Cr^2O^3 + 2Cl + O.$$

Este óxido bajo estas diferentes formas es insoluble en los ácidos.

Para preparar las sales de cromo se ha recurrido al hidrato de sesquióxido, compuesto que se obtiene tratando por el amoniaco una disolucion de sesquicloruro de cromo. Se produce un precipitado de color gris azulado que se disuelve fácilmente en los ácidos y las disoluciones alcalinas. La ebulicion le separa de su disolucion en los álcalis en estado anhidro. Una temperatura de 100° basta tambien para deshidratarle. En este estado se une fácilmente con los ácidos; calentado al rojo se pone al momento candente, al mismo tiempo que pierde la propiedad de disolverse en los ácidos.

El óxido de cromo presenta modificaciones susceptibles de formar sales de aspecto y propiedades diferentes. Así es que se conocen sales verdes y violadas. Pero cualquiera que sea el estado molecular del óxido de cromo, este último tendrá siempre una naturaleza idéntica cuando esté fuertemente calcinado.

ACIDO CRÓMICO.

§ 716. El ácido crómico se obtiene tratando una disolucion caliente y concentrada de bicromato de potasa por un esceso de ácido sulfúrico en su máximum de concentracion: el ácido crómico formado, se deposita por enfriamiento en forma de agujas prismáticas de color rojo violado. Para purificarle se pone sobre una placa de bizcocho de porcelana que absorve el ácido sulfúrico empleado de intento en esceso, disolviéndose fácilmente en él el bisulfato de potasa, mientras que el ácido crómico no se disuelve. Se vuelven á tratar con agua los cristales bien escurridos y se evapora la disolucion en el vacío.

El ácido crómico sometido á la accion del calor toma un tinte negruzco y se vuelve rojo oscuro por enfriamiento. Es un ácido bastante enérgico, muy delicuescente, atrae la humedad del aire y se reduce á un líquido pardo oscuro.

El ácido crómico se emplea como oxidante; si se deja caer gota á gota alcool sobre ácido crómico cristalizado, este líquido se inflama, al mismo tiempo que el ácido se reduce al estado de óxido de cromo.

El ácido sulfuroso reduce prontamente el ácido crómico formándose sulfato de sesquióxido de cromo:

$$3SO^2 + 2CrO^3 = 3SO^3,Cr^2O^3.$$

El ácido clorídrico le transforma en sesquicloruro con desprendimiento de cloro:

$$2CrO^3 + 6ClH = 6HO + 3Cl + Cr^2Cl^3.$$

ACIDO PERCRÓMICO.

§ 717. Este ácido se obtiene por la accion del agua oxigenada sobre el ácido crómico. Es un líquido azul muy poco estable, cuyas propiedades nos son enteramente desconocidas.

Para su composicion se admite la fórmula:

$$Cr^2O^7.$$

CROMATO DE POTASA.

§ 718. El *cromato neutro de potasa* se prepara calentando al rojo en un cri-

sol de Hesse, una mezcla de 1 parte de nitro y 2 de hierro cromado, combinacion cuya composicion se representa por la fórmula:

$$FeO,Cr^2O^3$$

y que corresponde, como se vé, al óxido de hierro magnético, en que el sesquióxido de hierro se halla reemplazado por el de cromo. Se lixivia la masa despues de fria, y el líquido amarillo obtenido dá por evaporacion una mezcla de cristales incoloros y de color. Estos últimos, que son de amarillo de limon, tienen un gran poder colorante.

Como el mineral que se emplea contiene sustancias silíceas, y por otra parte los aparatos en que se opera son de arcilla, resulta que siempre se produce al mismo tiempo cierta cantidad de silicato y de aluminato de potasa, sales que impedirian la cristalizacion del cromato. Se le priva de ellas fácilmente añadiendo al líquido ácido acético hasta que manifieste una reaccion ácida; la sílice se deposita entonces, y el cromato neutro pasa al estado de bicromato. Este último se purifica por medio de una nueva cristalizacion; se reduce por último al estado de cromato neutro, añadiendo á su disolucion, que es de color rojo naranjado, otra de carbonato de potasa hasta que tome un color amarillo de limon.

La composicion del cromato neutro de potasa se espresa por la fórmula:

$$CrO^3,KO.$$

El *bicromato de potasa* se obtiene añadiendo ácido azótico al cromato néutro de potasa y evaporando la mezcla. Se depositan cristales muy voluminosos, de color rojo naranjado, muy intenso, que no contienen agua de cristalizacion. Se utiliza para corroer en las fábricas de telas pintadas, á causa de la propiedad que tiene de destruir las materias orgánicas oxidándolas.

Estas dos combinaciones del ácido crómico con la potasa se emplean en gran cantidad para los tintes y el estampado de las telas.

Por medio del cromato de potasa pueden fácilmente obtenerse la mayor parte de los cromatos que son insolubles: basta para ello recurrir al método de dobles descomposiciones.

La disolucion del cromato de potasa dá un precipitado de hermoso color amarillo en las sales de plomo; rojo claro en las sales mercuriales; y rojo oscuro en las de plata.

ACIDO CLOROCRÓMICO.

§ 719. Para preparar el ácido clorocrómico, se funde una mezcla de 10 partes de sal marina y 17 de bicromato de potasa. Se machaca en pedacitos que se introducen en una retorta de vidrio con 30 partes de ácido sulfúrico muy concentrado. Inmediatamente que el ácido llega en contacto con la mezcla se manifiestan vapores rojos muy intensos que se recojen en un balon de cuello largo enfriado cuidadosamente. Es un líquido rojo muy oscuro que parece casi negro y que presenta la mayor semejanza con el bromo. Es muy volátil y esparce al aire vapores análogos á los del ácido hipoazótico.

Se obtiene una combinacion de este ácido con la potasa, hirviendo una disolucion de bicromato de potasa con ácido clorídrico diluido hasta que empiece á desprender cloro. Por enfriamiento se depositan cristales rojos, anhidros inalterables al aire.

La composicion del ácido clorocrómico se espresa por la fórmula:

$$CrO^2,Cl$$

que corresponde á la del ácido clorosulfúrico:

$$SO^2Cl.$$

COMBINACIONES DEL CROMO CON EL CLORO.

§ 720. El cromo forma con el cloro dos combinaciones, cuya composicion se espresa por las fórmulas:

$CrCl$ correspondiente á. . . . CrO

y Cr^2Cl^3 correspondiente á . . . Cr^2O^3.

El *protocloruro* se obtiene haciendo pasar una corriente de hidrógeno seco sobre sesquicloruro anhidro calentado al rojo. Se desprende ácido clorídrico. En efecto, tenemos:

$$Cr^2Cl^3+H=ClH+2CrCl.$$

Es un cuerpo incoloro y cristalizado que se disuelve fácilmente en el agua. Abandonada esta disolucion al aire, absorve rápidamente el oxígeno y toma un color verde. En esta circunstancia se forma un oxicloruro, cuya composicion se espresa por medio de la fórmula:

$$Cr^2Cl^2O$$

y que presenta con el sesquióxido de cromo la misma relacion que el ácido clorocrómico con respecto al ácido crómico.

El óxido verde de cromo no es atacado por el cloro aun cuando se haga intervenir una temperatura elevada. Por el contrario, le ataca muy bien si se tiene cuidado de mezclarle prévia é íntimamente con polvo de carbon. Se desprende óxido de carbono y se subliman cristales de un color de violeta muy rico que constituyen el sesquicloruro de cromo anhidro. La reaccion se espresa por medio de la ecuacion:

$$Cr^2O^3+3Cl+3C=3CO+Cr^2Cl^3.$$

Bajo esta forma el sesquicloruro de cromo es insoluble en agua, mientras que el protocloruro se disuelve en ella en considerable proporcion. Pues bien; cosa notable, y de que hasta hoy no ha podido darse una esplicacion aunque estos fenómenos se multipliquen cada dia, basta añadir algunos vestigios de cromo al agua que tenga en suspension el sesquicloruro, para que inmediatamente se verifique la disolucion. Al transformarse en esta modificacion soluble, el sesquicloruro de cromo cambia de propiedades, conservando siempre la misma composicion.

La variedad verde del sesquicloruro de cromo no deja precipitar en frio mas que los $\frac{2}{3}$ de su cloro; cuando se trata con azoato de plata se forma en efecto un oxicloruro cuya composicion se representa por la fórmula.

$$Cr^2O^2Cl.$$

Este cuerpo corresponde tambien al sesquióxido de cromo.

ALUMBRES DE CROMO.

§ 721. El sulfato de sesquióxido de cromo, isomorfo con el sulfato de alúmina, puede reemplazar esta sal en el alumbre ordinario de base de potasa y dar un compuesto salino que presenta formas idénticas, así como tambien una fórmula química enteramente análoga. Así es que tenemos:

Alumbre ordinario. . . . . $3SO^3,Al^2O^3+SO^3,KO+24HO$

Alumbre de cromo. . . . . $3SO^3,Cr^2O^3+SO^3,KO+24HO$

El alumbre de cromo puede obtenerse fácilmente disolviendo 300 gramos de bicromato de potasa en cerca de 1 litro de agua á que se añaden 500 gr. de ácido sulfúrico. Haciendo obrar sobre este líquido despues de frio cuerpos reductores, tales como el alcool, azúcar ó ácido sulfuroso, se depositan al cabo de algunos dias gruesos cristales octaédricos de color rojo violado intenso.

Esta sal se disuelve en agua fria produciendo un líquido de color violado súcio: la disolucion calentada gradualmente hasta 80° se vuelve verde al llegar

á los 80°, no dá por evaporacion mas que una masa incristalizable y no deja depositar cristales de alumbre. Este producto gomoso se forma igualmente cuando se evapora una disolucion mista de sulfato verde de cromo y de sulfato de potasa.

Parece pues resultar de este estudio que la variedad violada del óxido de cromo es la única que es isomorfa con la alúmina, y por consiguiente susceptible de reemplazar esta base en las combinaciones sin cambiar la forma cristalina.

§ 722. Existen entre los tres metales que acabamos de estudiar analogías muy dignas de interés, que vamos á recordar en pocas palabras para resumir en cierto modo su historia. El peso de su equivalente se diferencia tan poco, que tal vez por determinaciones mas precisas llegasen á confundirse. Estos tres metales exigen para fundirse la temperatura mas elevada que puede desarrollarse en una buena forja. A todos tres atacan fácilmente los ácidos diluidos. Los protóxidos de cromo, de hierro y de manganeso son bases poderosas capaces de formar sales bien definidas y cristalizadas, pero que presentan tal instabilidad cuando se separan de sus combinaciones, que los dos primeros nos son todavia desconocidos en estado libre bajo la forma de óxidos anhidros.

Los sesquióxidos son bases débiles que por la fijacion de una cantidad de oxígeno igual á la que contienen, dan orígen á verdaderos ácidos susceptibles de producir compuestos enteramente isomorfos.

En una palabra, existen vínculos tan estrechos entre estos diferentes metales y el aluminio que establece la transicion entre ellos y los metales que los siguen, que no es posible separar su estudio de estos cuerpos sin que pierda parte de su importancia.

Los dos metales que vamos á estudiar compendiosamente para terminar esta leccion, el cobalto y el niquel, presentan entre sí semejanzas mayores aún que las del grupo precedente, como procuraremos patentizar en pocas palabras.

CARACTÉRES DISTINTIVOS DE LAS SALES DE CROMO.

§ 723. La potasa ó la sosa dan con las sales de protóxido un precipitado pardo intenso que pasa al pardo claro. Con las sales de sesquióxido el precipitado es verde ó violado y se disuelve en un esceso de reactivo. Si se hierve esta solucion, todo el óxido se precipita en estado verde y el líquido se decolora. El amoniaco dá un precipitado de color de violeta agrisado; el líquido que sobrenada se tiñe de color rojo si se emplea un esceso de amoniaco; pero todo el óxido se precipita hirviendo la mezcla.

El ácido sulfídrico no tiene accion sobre las sales de sesquióxido. Los hidrosulfatos dan un precipitado negro con las sales de protóxido; con las de sesquióxido el precipitado obtenido es hidrato de sesquióxido gris verdoso. Este último, fundido con nitro y carbonato de sosa, se convierte en cromato alcalino que se disuelve en agua, comunicándole un color amarillo.

Al soplete en la llama esterior las sales de cromo dan con el borax una perla trasparente de color verde esmeralda.

COBALTO.

§ 724. El cobalto se prepara en los laboratorios reduciendo el óxido de cobalto por medio del cisco de carbon. El metal que se obtiene en este caso contiene carbono en combinacion; para tenerle puro se emplea oxalato de cobalto que se calienta á una temperatura muy elevada en un crisolito de porcelana, colocado en otro de barro enlodado con arcilla. El oxalato se descompone en

ácido carbónico que se desprende y en cobalto metálico que se reune en el fondo del crisol formando un boton.

$$CoO_2,CO = CO + 2CO^2.$$

Se obtiene tambien el cobalto puro reduciendo el óxido de cobalto por el hidrógeno, y entonces se presenta bajo la forma de un polvo negro pirofórico.

§ 725. El cobalto es un metal de color gris de acero claro, semejante á la plata cuando está pulimentado; poco maleable, fusible á una temperatura próxima á la del hierro. Su densidad se representa por 8,5.

El aire y el agua no tienen accion sobre el cobalto á la temperatura ordinaria: calentado al rojo, se oxida al aire y arde en el oxígeno con llama roja.

Los ácidos le disuelven para formar sales.

PROTÓXIDO DE COBALTO.

§ 726. Se prepara calentando el cobalto metálico en contacto del aire, ó mejor echando potasa cáustica en la disolucion de una sal de cobalto; el precipitado bien lavado se somete en seguida á la calcinacion en vasijas tapadas. Este óxido es de color gris ceniciento, absorve oxígeno cuando se calienta en contacto del aire y forma un óxido intermedio que puede representarse por la fórmula:

$$CoO,Co^2O^3$$

correspondiente al óxido de hierro magnético.

El óxido de cobalto se disuelve en los ácidos y forma sales de color rojo. Su composicion se espresa por la fórmula

$$CoO.$$

Se emplea en las artes para teñir el vidrio y hacer dibujos en la loza.

SESQUIÓXIDO DE COBALTO.

§ 727. Este compuesto se obtiene en estado de hidrato haciendo obrar hipoclorito de potasa sobre hidrato de protóxido de cobalto recien precipitado. Igualmente puede prepararse haciendo atravesar una corriente de cloro por hidrato de protóxido de cobalto que esté en suspension en agua. Se forman cloruro y sesquióxido de cobalto:

$$3CoO + Cl = Co^2O^3 + CoCl.$$

CLORURO DE COBALTO.

§ 728. Se prepara haciendo hervir cobalto metálico ú óxido de cobalto con ácido clorídrico concentrado. La disolucion roja cristaliza en cristalitos de color de granada, que calentados ligeramente toman un hermoso color azul, y vuelven á su color primitivo dejándolos enfriar. Cuando se escribe con una disolucion diluida de cloruro de cobalto, los caractéres, despues de secos, dejan sobre el papel una huella de color de rosa apenas visible; si se los calienta con precaucion aparecen bien pronto de color azul intenso. Esta propiedad permite emplear el cloruro de cobalto como tinta simpática. Este cambio de color proviene probablemente de algun caso de isomerismo: lo que hay de cierto es que si se introducen cristales rojos en un tubo cerrado á la lámpara y se calientan lijeramente, toman un color azul magnífico, sin que se condense la menor gota de agua en la parte fria del tubo, lo que escluye toda hipótesis de deshidratacion.

La composicion del cloruro de cobalto se espresa por la fórmula:

$$CoCl.$$

AZUL DE ESMALTE.

§ 729. La principal aplicacion del óxido de cobalto es la fabricacion del *esmalte,* especie de vidrio azul que se obtiene por medio del mineral de cobalto, combinacion de este metal con el arsénico y azufre, y que contiene además cierta proporcion del niquel. Para este efecto se empieza por tostar el arseniosulfuro de cobalto natural á fin de volatilizar la mayor parte del arsénico. El resíduo procedente de esta tostion se mezcla íntimamente con arena blanca, y carbonato de potasa y despues se funde. En el fondo del crisol se encuentra una materia de aspecto metálico que lleva el nombre de *speiss* y que es un compuesto de arseniuros de niquel y de hierro. Sobre este producto queda una materia vítrea de color azul, la cual, despues de fria, se tritura entre dos muelas y se echa el polvo resultante en agua; segun el tiempo mayor ó menor que la materia quede en suspension, se obtiene un polvo mas ó menos fino que presenta un color azul tanto mas claro cuanto es mas ténue su division.

Este azul se emplea (como esmalte) en la pintura sobre porcelana; puede sufrir una gran temperatura sin alterarse. Igualmente sirve en la fabricacion del papel, para dar un tinte azulado á la pasta; asi se obtiene lo que se llama *azulado del papel.*

AZUL DE COBALTO Ó AZUL THENARD.

§ 730. Se prepara tambien por medio del óxido de cobalto una materia colorante azul, conocida con el nombre de *azul Thenard* operando del modo siguiente: Se echa una disolucion de fosfato de sosa en otra de una sal de cobalto, se mezcla en seguida íntimamente el precipitado azul de fosfato de cobalto con ocho veces su volúmen de alúmina gelatinosa, se seca la mezcla y despues se calcina con cuidado. De este modo se obtiene un polvo de un color azul muy hermoso, cuyo tinte puede realzarse calcinándole en oxígeno, resultado que se consigue poniendo un poco de óxido de mercurio en el fondo del crisol.

Este color se emplea en la pintura.

§ 731. El *azoato de cobalto* se obtiene disolviendo el óxido en ácido azótico. La disolucion abandona por evaporacion cristales rojos delicuescentes, cuya composicion se representa por la fórmula:

$$AzO^5,CoO+2HO.$$

§ 732. El *sulfato de cobalto* se obtiene disolviendo el óxido en ácido sulfúrico. A la temperatura ordinaria cristaliza con 7 equivalentes de agua; su composicion se espresa por la fórmula:

$$SO_3,CoO+7HO.$$

Es isomorfo con el sulfato de hierro. A la temperatura de 30° cristaliza con 6 equivalentes de agua. Su fórmula es:

$$SO\ ,CoO+6HO.$$

Bajo esta forma es isomorfo con el sulfato de magnesia.

Echando en la disolucion de las sales precedentes otra de un carbonato alcalino, se obtiene un precipitado de color de rosa de hidrocarbonato de cobalto.

CARACTÉRES DE LAS SALES DE COBALTO.

§ 733. Las sales de cobalto generalmente tienen color rojo de grosella ó flor de melocoton.

La potasa ó la sosa dan en sus disoluciones un precipitado de color de flor de espliego.

El amoniaco no precipita las disoluciones que contienen un esceso de ácido: forma una sal doble amoniacal que no se descompone con un esceso de amoniaco. Los carbonatos alcalinos dan un precipitado rosado de carbonato, el cia-

noferruro de potasio un precipitado verde agrisado. El hidrógeno sulfurado no ejerce accion sobre estas disoluciones ácidas: los hidrosulfatos dan un precipitado negro de sulfuro.

Calentadas estas sales con borax al soplete, producen una perla de color azul característico.

NIQUEL.

§ 734. La preparacion del niquel está fundada en la del cobalto y puede aplicársele cuanto hemos dicho respecto de la de este. Cuando está puro este metal es blanco, inalterable al aire, maleable, ductil, de modo que puede laminarse y estirarse en hilos. La densidad del metal forjado es 8,82. Es casi tan magnético como el hierro, perdiendo esta propiedad cuando se le calienta á 350 grados.

A una temperatura muy elevada, el niquel arde en el oxígeno.

Se disuelve fácilmente en los ácidos sulfúrico y clorídrico diluidos con desprendimiento de gas hidrógeno.

ÓXIDOS DE NIQUEL.

§ 735. El oxígeno forma con el níquel un protóxido y un sesquióxido.

El *protóxido de niquel* se obtiene precipitando con la potasa cáustica una disolucion de niquel. En estado de hidrato presenta un color verde manzana; cuando está anhidro es gris ceniciento.

El *sesquióxido de niquel* se prepara exáctamente del mismo modo que el sesquióxido de cobalto. Su forma es la de un polvo negro que se disuelve en ácido sulfúrico con desprendimiento de cloro: pertenece, pues, como el sesquióxido de cobalto á la clase de los óxidos singulares.

ALEACIONES DE NIQUEL.

§ 736. El niquel forma con los metales diferentes aleaciones, de las que la mas importante es la que se obtiene con el cobre y el zinc y que hace mucho tiempo se conoce con los nombres de *maillechort*, *packfong*, *argentan*. Estas aleaciones se emplean en la fabricacion de cubiertos, de adornos para carruajes, arneses, etc.: las proporciones de metal que se emplean varían segun el uso á que se destina la aleacion. La que mas comunmente se usa se compone de 3 partes de cobre, 1 de niquel y 1 de zinc; es blanca, maleable y susceptible de muy buen pulimento. Casi la totalidad del niquel que se saca de sus minerales se utiliza para la fabricacion de estas diferentes aleaciones.

§ 737. El niquel y el cobalto tienen un equivalente que posée exactamente el mismo peso, y ambos están unidos constantemente en la naturaleza. Su protóxido, insoluble en la potasa, se disuelve fácilmente en el amoniaco. Ambos forman sales de color, cuya composicion se corresponde enteramente. Estas últimas cristalizan con la misma proporcion de agua; además tienen una gran tendencia á formar sales dobles.

Por otra parte estas sales presentan una manifiesta analogía con las que produce el magnesio.

CARACTÉRES DE LAS SALES DE NIQUEL.

§ 738. Las sales de niquel son de color verde esmeralda; su sabor, primero azucarado, se vuelve muy pronto acre y metálico.

La potasa ó la sosa dan un precipitado verde manzana cuando se echan en la disolucion de una sal de niquel.

En las disoluciones ácidas, el amoniaco no produce precipitado; en las néutras el óxido solo se precipita en parte, se redisuelve en un esceso de reactivo y el líquido toma un color azul violaceo.

Con los carbonatos alcalinos se forma un precipitado verde claro de hidrocarbonato.

El hidrógeno sulfurado no ejerce accion alguna sobre las disoluciones ácidas; pero precipita en parte las néutras.

Los hidrosulfatos alcalinos dan un precipitado negro de sulfuro hidratado.

El ciano-ferruro de potasio produce precipitado amarillo verdoso de ciano-ferruro de niquel.

Las sales de niquel dan con el borax en la llama interior una perla opaca, teñida de gris por niquel metálico; en la llama esterior la perla presenta un color amarillo oscuro que tira á pardo y se decolora casi enteramente cuando se enfria.

LECCION TRIGÉSIMA-OCTAVA.

CINC.—CADMIO.—ESTAÑO.

Cinc.—Propiedades principales de este metal.—Oxido.—Cloruro.—Sulfato de cinc.—Carbonato é hidrocarbonato de cinc.—Principios de la metalurgia del cinc.—Caractéres de las sales de cinc.=Cádmio.—Analogía de este metal con el cinc.—Caractéres de las sales de cádmio.=Estaño.—Propiedades principales del estaño. Oxidos.—Protóxido.—Acidos estánnico y metastánnico.—Combinaciones del estaño con el azufre.—Protosulfuro.—Bisulfuro ú oro musivo.—Combinaciones del estaño con el cloro.—Protocloruro.—Bicloruro.—Aleaciones de estaño.—Principios de la metalurgia del estaño.—Caractéres de las sales de protóxido y de bióxido de estaño.

CINC.

§ 739. El descubrimiento del cinc se remonta á una época bastante lejana: los antiguos le hacian entrar en la composicion de muchas aleaciones.

Este metal no existe en estado nativo, sino que se encuentra combinado con el azufre, constituyendo entonces el mineral conocido con el nombre de *blenda*, ó combinado con el ácido carbónico, formando en este caso la *calamina*.

El cinc del comercio no es puro, contiene, aunque en mínima cantidad, pero constantemente, hierro, plomo, arsénico, etc., de los que se le priva por medio de una ó muchas destilaciones. Para ello se opera del modo siguiente: se toma un crisol de barro en cuyo fondo se hace un agujero provisto de un tubo igualmente de barro que sube en el interior del crisol hasta cerca de la mitad. Este tubo atraviesa el asiento del crisol, la rejilla y el fondo del horno, y despues viene á parar á una vasija con agua. Dispuesto asi el aparato, y haciendo de modo que el crisol contenga cerca de la mitad de su volúmen de cinc, se enlodan con cuidado todas las junturas y se eleva la temperatura hasta el rojo blanco. El metal dá entonces vapores que atraviesan el tubo, donde se condensan en un líquido que cae gota á gota en la vasija que sirve para recojerle.

Destilado asi el cinc contiene todavía plomo que arrastra siempre la destilacion, aunque este metal sea menos volátil que él. Asi el mejor medio para obtener el cinc puro consiste en reducir el óxido por el carbono. Se hace una mezcla íntima de óxido de cinc y de azúcar que se somete á la carbonizacion en un crisol. La materia carbonosa se introduce en un tubo de porcelana que se calienta á una temperatura conveniente, y teniendo cuidado de inclinar li-

geramente el horno, el metal reducido se volatiliza y viene á condensarse en la parte menos caliente del tubo corriendo en seguida á una vasija llena de agua. Si el tubo se obstruyese, seria preciso desprender el metal con una varilla de vidrio ó mejor de hierro.

§ 740. El cinc puro tiene un color azulado. Su fractura es cristalina. Por un enfriamiento lento cristaliza en grupos de prismas de cuatro caras. Quebradizo á la temperatura ordinaria, todavía se hace más cuando se calienta á más de 200°, volviéndose entonces tan friable que puede reducirse fácilmente á polvo por la accion del pilon. Pero hay aquí una cosa notable, que no era fácil de esperar y de la que se derivan sus infinitas aplicaciones; á saber: que goza de una gran maleabilidad cuando se le conserva entre 100 y 150 grados.

Calentado en contacto del aire, arde con mucho brillo esparciendo humos blancos, fenómeno debido á que el óxido de cinc formado que es fijo, se deposita en la llama del mismo modo que el negro de humo en la llama de gas del alumbrado, y poniéndose candente rádia una luz viva. La densidad del cinc fundido es 6,86; la del cinc laminado 7,21. Se funde entre 450 y 500 grados y destila al calor blanco. El peso de su equivalente es igual á 33.

El cinc es un metal muy oxidable; su superficie se empaña prontamente por su esposicion al aire; pero la capa muy delgada de óxido que en ella se deposita, forma una especie de barniz que preserva el resto del metal de la oxidacion.

El cinc descompone el vapor de agua á mas de 100 grados. Se disuelve en la mayor parte de los ácidos con desprendimiento de hidrógeno. Los hidratos de potasa y sosa le disuelven tambien con desprendimiento de hidrógeno, formándose cincato de potasa ó de sosa. La reaccion se verifica aun á la temperatura ordinaria si se sumerje en el líquido una lámina de hierro al mismo tiempo que el cinc.

ÓXIDO DE CINC.

§ 741. No se conoce mas que un óxido de cinc. Puede obtenerse en estado anhidro ó hidratado. El óxido anhidro se obtiene quemando en un crisol en contacto del aire el metal : este último se inflama produciendo una materia blanca de la que una parte queda adherida al crisol mientras que la otra, la que proviene de la oxidacion de los vapores de este metal, se desprende en la atmósfera, bajo la forma de un vapor denso en copos, á que los antiguos daban el nombre de *lana philosóphica* ó de *pompholix*. Se desprende el óxido adherente al crisol para dar libre acceso al aire y se purifica por levigacion para quitar las partículas de metal que envueltas por el óxido escapan á la oxidacion.

Este óxido se prepara mas fácilmente y en mayor estado de pureza, descomponiendo por el calor el azoato ó hidrocarbonato de cinc.

El óxido hidratado se obtiene tratando una sal de cinc en disolucion con una cantidad conveniente de potasa cáustica; el precipitado blanco de hidrato de óxido de cinc que se obtiene retiene siempre cierta cantidad de potasa que no pueden quitarle las lociones.

El óxido de cinc puro es perfectamente blanco, se vuelve amarillo cuando se calienta, pero recobra su color primitivo al enfriarse produciendo en este caso una modificacion dimórfica muy pasajera. Se disuelve en la potasa cáustica y la disolucion evaporada deja un residuo blanco salino que atrae la humedad del aire. La sosa y el amoniaco cáustico se conducen lo mismo.

Desde hace mucho tiempo se emplea en gran cantidad en la pintura al óleo para reemplazar al albayalde: se incorpora peor que este con los aceites, pero presenta la ventaja de no ennegrecerse bajo la influencia de las emanaciones sulfurosas.

CLORURO DE CINC.

§ 742. El cinc se disuelve rápidamente en el ácido clorídrico desprendiendo hidrógeno. Si se somete el líquido á la evaporacion cuando la disolucion de este metal es completa, se obtiene finalmente una materia fusible que presenta la consistencia de la manteca y á que se daba antes el nombre de *manteca de cinc*. Si no se prosigue la evaporacion, este compuesto cristaliza. El agua y el alcool le disuelven en gran proporcion. En caliente, se establece entre el cloruro de cinc y el alcool una reaccion que dá orígen á diversos productos, en cuyo número se cuenta el éter de las boticas.

El cloruro de cinc se funde á 250° y puede calentarse hasta 400 sin que dé vapores sensibles. Esta propiedad permite emplearle para formar baños destinados á calentar los cuerpos á una temperatura elevada y fija.

La composicion del cloruro de cinc se representa por la fórmula:

$$ZnCl.$$

El bromo y el yodo forman con el cinc compuestos análogos.

SULFATO DE CINC.

§ 743. El sulfato de cinc se obtiene en grande tostando la blenda que es un sulfuro de cinc. Una parte del sulfuro se transforma en sulfato si la temperatura no es muy elevada. Se trata la masa con agua y se evapora el líquido hasta que cristalice. Estos cristales se funden en seguida en su agua de cristalizacion y despues la materia líquida se echa en moldes en forma de ladrillos cuadrados introduciéndola en este estado en el comercio.

Es conocido con el nombre de *vitriolo blanco*.

En los laboratorios se prepara el sulfato de cinc tratando este metal con ácido sulfúrico diluido en agua; el sulfato obtenido no es puro generalmente y contiene casi siempre hierro que tenia el metal. Para privarle de él y obtener un sulfato puro, se satura la solucion del sulfato antes de evaporarle con cloro, y despues se pone en digestion á un calor suave con carbonato de cinc hasta que desaparezca completamente el olor de esta sustancia; el líquido filtrado y evaporado despues deja depositar cristales de sulfato de cinc puro.

El sulfato de cinc cristaliza en prismas incoloros. La sal cristalizada en frio contiene 7 equivalentes de agua, de los que se desprenden 6 cuando se la calienta á mas de 100°.

Su composicion se espresa por la fórmula:

$$SO^3,ZnO+7HO.$$

El sulfato de cinc forma con el de potasa un compuesto representado por la fórmula:

$$SO^3,ZnO+SO^3,KO+6HO.$$

Reemplazando un equivalente de sulfato alcalino á otro de agua en la sal primitiva.

CARBONATO É HIDROCARBONATO DE CINC.

§ 744. El carbonato de cinc constituye el mineral conocido con el nombre de *calamina*, que es el mineral de cinc mas importante. Cuando se echa una disolucion de un carbonato alcalino en otra de sulfato de cinc, se obtiene un precipitado gelatinoso que no es carbonato anhidro, sino mas bien hidrocarbonato y cuya fórmula es:

$$(2ZnO,CO^2+3ZnO,HO)$$

ESTRACCION DEL CINC.

§ 745. La mayor parte del cinc que se consume en las artes se saca de la calamina; de la blenda se estrae otra menor proporcion.

La calamina es un carbonato de cinc acompañado generalmente de silicato de cinc y de óxido de hierro; contiene además una proporcion mas ó menos considerable de ganga. Se distinguen dos variedades, una blanca y otra roja; la segunda es mas ferruginosa que la primera, pero es mas fácil su tratamiento. La blenda es un sulfuro de cinc que contiene sulfuro de hierro y ganga en proporciones variables.

Sea cualquiera de los dos minerales sobre el que se opere, es menester empezar por someterlos á la tostion, es decir, á una calcinacion al aire. Con la blenda esta tostion tiene por objeto quemar los dos elementos del sulfuro y reducirle al estado de óxido: con la calamina se elimina el ácido carbónico, se transforma asi el carbonato en óxido y á consecuencia de este desprendimiento gaseoso se hace la materia mas friable y por lo tanto mas fácil de pulverizar.

Una vez obtenido el óxido de zinc por este primer tratamiento, basta para verificar la reduccion mezclarle íntimamente con carbon y someter esta mezcla á la accion de una temperatura elevada; con lo que se desprende óxido de carbono y vapores de cinc, que pueden condensarse en aparatos convenientemente dispuestos.

Como se ve, el principio de la estraccion del cinc es de los mas sencillos: en cuanto á los procedimientos para estraerle que se emplean en las fábricas, se reducen á dos principalmente que se designan con los nombres de procedimiento *per ascensum* y *per descensum*: vamos á indicarlos sumariamente.

§ 746. En Bélgica en que se sigue el primer método, se introduce la mezcla en cilindros de barro cerrados por un lado, de cerca de 1 metro de largo y 0 m. 15 de diámetro interior. En cada uno de estos tubos se ajusta otro cónico de fundicion de 0 m. 40 de largo, que sirve de recipiente (fig. 73) y en el cual viene

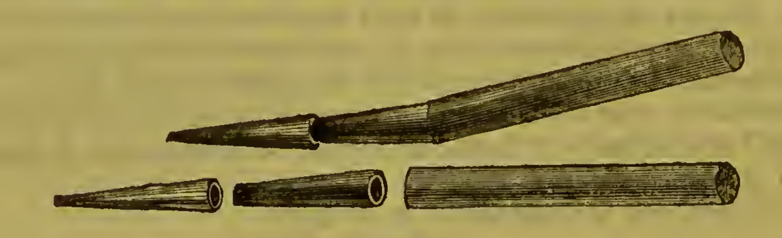


Figura 73.

á ajustarse otro tubo cónico de palastro de menores dimensiones, y cuyo estremo tiene una abertura que no pasa de 0 m. 02. Calentado fuertemente el cilindro, las materias obran una sobre otra, se desprende el óxido de carbono en la atmósfera y los vapores de cinc vienen á condensarse en los tubos cónicos que salen del horno. Se disponen cuatro docenas de estos aparatos en ocho séries colocadas en el sentido de la altura del horno, y se unen entre sí cuatro de estos hornos. Por medio de esta disposicion, cada operacion dá una gran proporcion de metal.

En Silesia, el cilindro de barro se halla reemplazado por una mufla de la misma materia (fig. 74) de 1 m. 40 de largo poco mas ó menos, y 0 m. 55 de alto y 0 m. 22 de ancho. La cara anterior de estas muflas tiene dos aberturas, de las que la inferior, que sirve para separar el resíduo de la destilacion, queda cerrada durante la operacion, para cuyo efecto se pone un tapon de arcilla enlodándole perfectamente. En la superior se ajusta un tubo de barro encorvado en ángulo recto y con una abertura, por la que puede introducirse la mezcla de

carbon y de mineral. Esta abertura se cierra, mientras dura la destilacion, con un tapon de arcilla, y por el tubo encorvado se desprenden los vapores de cinc que se recojen en condensadores.

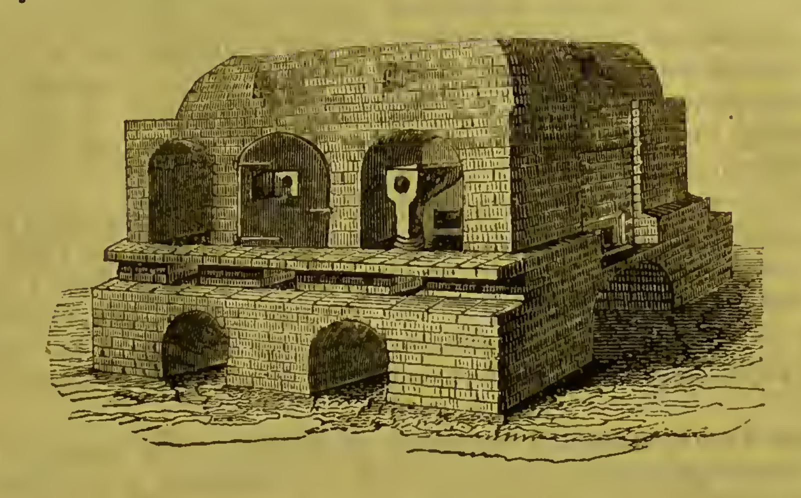


Figura 74.

En los aparatos que acabamos de indicar, los vapores de cinc, al abandonar la masa de que se desprenden, tienen precisamente que volatilizarse; de aquí el nombre de procedimientos *per ascensum* con que se designan.

En Inglaterra se sigue un método enterámente diferente. Se introduce la mezcla en un crisol de barro agujereado por el fondo, en que se ajusta un tubo de hierro que atraviesa otro agujero hecho en el suelo del horno y que viene á parar al esterior. Se tapa la abertura superior del tubo, antes de cargarle, con un tapon de madera, que se vuelve bastante poroso, carbonizándose, para dejar pasar el vapor de cinc, reteniendo el mineral. Cada uno de estos cristalitos tiene una tapadera que se enloda con arcilla, de modo que tape perfectamente. El cinc se condensa en el tubo de hierro, y viene á caer en forma de gotitas en un recipiente lleno de agua y puesto debajo.

CARACTÉRES DE LAS SALES DE CÍNC.

§ 747. Las sales de cinc son incoloras cuando los ácidos que entran en su composicion no tienen color. Sus disoluciones dan con la potasa, la sosa y el amoniaco, precipitados blancos solubles en un esceso del reactivo.

Los carbonatos alcalinos dan precipitados blancos de hidrocarbonato. El prusiato de potasa dá igualmente un precipitado blanco de cianoferruro de cinc.

El hidrógeno sulfurado no tiene accion sobre las sales ácidas. Los hidrosulfatos dan un precipitado blanco característico, insoluble en un esceso de reactivo; pero que los ácidos azótico y clorídrico aunque sean muy diluidos redisuelven con la mayor facilidad.

En la llama interior del soplete, las sales de cinc dan con el carbonato de sosa un barniz amarillo cuando está caliente, pero que se vuelve blanco al enfriarse. Humedecidas con azoato de cobalto dan calentándolas al rojo una materia verde.

CADMIO.

§ 748. Al lado del cinc debemos colocar un metal que le acompaña casi constantemente en sus minerales y á que se dá el nombre de *cádmio*. Del mismo modo que rara vez se encuentran mineral de cobalto exento de niquel y minerales de hierro exentos de manganeso, tampoco se encuentran minerales de

cinc desprovistos de cádmio. Empero dicho metal solo está, por lo comun, en proporciones muy débiles. Como de los dos metales es el cádmio el mas volátil, se deduce que en el tratamiento metálico del cinc dicho metal se desprende el primero, y viene á arder al aire con las primeras porciones de cinc destilado. Se condensa asi en los recipientes un polvo pardusco que se designa con el nombre de *cádmio* y que contiene 5 por 100 de óxido de cádmio. Volviendo á destilar este polvo con carbon, y moderando la temperatura, se obtiene cádmio que no contiene mas que una corta cantidad de cinc, y del que se le priva por nuevas destilaciones.

El cádmio, en razon de sus propiedades físicas, se coloca entre el cinc y el estaño. Es mas blanco que el primero y menos que el segundo. Tiene una gran ductilidad y maleabilidad, y puede estirarse en hilos muy finos y reducirse á hojas muy delgadas. Su densidad es 8,7. Se funde á una temperatura inferior al rojo. Su vapor se inflama y arde con un brillo muy vivo. La vivacidad de la llama se esplica por las mismas razones que hemos dado respecto del cinc § 740.

Forma un óxido pardusco y un sulfuro de hermoso color amarillo, lo cual le asemeja al estaño pero el óxido es soluble en el amoniaco, y el sulfuro es completamente insoluble en las disoluciones de sulfuros alcalinos, lo que le hace asemejarse al cinc.

§ 749. Las sales de cádmio son incoloras: la mayor parte cristalizan con facilidad. La potasa y la sosa originan en sus disoluciones precipitados que no puede redisolver un esceso de reactivo. El amoniaco produce el mismo precipitado, pero un esceso de reactivo le redisuelve.

Los carbonatos de potasa y sosa dan un precipitado de carbonato insoluble en un esceso del reactivo y aun en un esceso de carbonato de amoniaco. El ácido sulfídrico y los sulfidratos dan un precipitado amarillo de sulfuro insoluble en un esceso de reactivo.

Este metal, en cierto modo, sirve como intermedio entre los que siguen y que se precipitan enteramente por el ácido sulfídrico y los que le preceden que no lo verifican.

ESTAÑO.

§ 750. El estaño es uno de los metales conocidos desde mas antiguo; se encuentra en la naturaleza en estado de ácido estánnico asociado de ordinario con el arsénico, el cobre, el cinc, etc.

El estaño del comercio, á escepcion del de Malacca, contiene siempre pequeñas cantidades de metales estraños; para obtenerle puro se trata con ácido azótico: el estaño pasa al estado de ácido estánnico, insoluble, mientras que los metales estraños se convierten en azoatos solubles. Se lava el ácido estánnico primero con ácido clorídrico que arrastra los últimos vestigios de metales estraños y despues con agua pura para privarle del ácido en esceso; en seguida se calcina con flujo negro en un crisol brascado.

§ 751. El estaño puro es blanco argentino, muy maleable y puede reducirse á hojas muy delgadas batiéndole. Tiene cierto olor característico parecido al del pescado podrido, sobre todo si se calienta y frota entre los dedos.

Cuando se dobla produce un crujido particular que se ha designado con el nombre de *crujido del estaño*. Este fenómeno proviene de que los cristales que componen la masa ejercen uno sobre otro cierto frote, que determina la produccion de este ruido. Cuando se dobla muchas veces por el mismo sitio un pedazo de estaño acaba por calentarse de un modo muy perceptible.

El estaño se funde á 228°: al calor blanco esparce vapores lijeros; cristaliza por un enfriamiento lento y su forma cristalina puede percibirse atacando con una mezcla de ácido azótico y ácido sulfúrico diluido la superficie lisa del estaño

fundido: los cristales presentan el aspecto del agua congelada sobre los vidrios. Esta propiedad se utiliza en la fabricacion del moaré metálico. Pueden obtenerse cristales muy perceptibles haciendo enfriar lentamente el estaño fundido y decantando la parte no solidificada: son prismas de base cuadrada. Cambiando las condiciones de la cristalizacion puede obtenerse tambien en estado de cubos, forma incompatible con la anterior.

Por medio del galvanismo se puede obtener el estaño en forma de largos prismas brillantes. Basta, para ello, introducir en una copa una disolucion saturada de proto cloruro de estaño, sobre la cual se echa con precaucion agua pura para evitar su mezcla, y sumerjir una lámina de estaño en el líquido.

El aire no tiene accion sobre el estaño á la temperatura ordinaria, al calor blanco este metal arde con llama blanca produciendo ácido estánnico.

El ácido clorídrico y el sulfúrico diluidos atacan al estaño, desprendiendo hidrógeno. El sulfúrico concentrado y caliente le ataca vivamente, desprendiendo ácido sulfuroso, y formando sulfato de estaño. El ácido azótico concentrado forma ácido estánnico, con desprendimiento de bióxido de azoe que se transforma al aire en vapores rutilantes; el ácido diluido se conduce enteramente de otro modo; no se observa entonces ningun desprendimiento gaseoso, y se forma en esta circunstancia azoato de amoniaco que queda en disolucion en el líquido. La reaccion puede espresarse por medio de la ecuacion

$$2(AzO^5,4HO)+3Sn=3SnO^2+2(AzO^5,AzH^4O)$$

Cuando se hierve en una disolucion de potasa cáustica, se disuelve produciendo estannato de potasa.

El estaño forma con el oxígeno dos combinaciones bien definidas:

1.° Un protóxido. . . . . SnO
2.° Un bióxido ó ácido estánnico. . . . . . SnO^2

PROTÓXIDO DE ESTAÑO.

§ 752. Las investigaciones de M. Fremy demuestran que el óxido de estaño puede existir en tres diferentes estados, á saber, en estado negro, pardo y rojo.

El *óxido de estaño negro* se obtiene hirviendo protóxido de estaño con una disolucion diluida de potasa. Cuando la disolucion está convenientemente concentrada se precipitan cristalitos de protóxido de estaño anhidro, que son tanto mas voluminosos cuanto mas lenta sea la deshidratacion: el paso del estado amorfo al estado cristalino no cambia en nada la composicion del óxido que es siempre la misma.

Calentando este óxido á 250° decrepita y aumenta de volúmen sin cambiar de peso, transformándose en laminitas de color pardo-aceitunado.

Oxido de estaño pardo. Hirviendo el óxido de estaño hidratado con amoniaco, los copos blancos se transforman en cristales laminares de color aceitunado, idénticos á los que provienen de la decrepitacion de los cristales negros.

Oxido de estaño rojo. Se obtiene una nueva modificacion del protóxido de estaño precipitando el protocloruro con amoniaco en esceso y haciendo hervir por algunos segundos el precipitado obtenido, teniendo cuidado de conservar un esceso de amoniaco. Evaporando una pequeña cantidad de este precipitado y desecándole lentamente en presencia de la sal amoniaco formada, toma un hermoso color rojo semejante al minio. Para obtener esta modificacion es conveniente operar sobre pequeñas cantidades.

BIÓXIDO DE ESTAÑO.

§ 753. El bióxido de estaño constituye dos modificaciones polimóricas, de

las que encontraremos numerosos ejemplos cuando nos ocupemos del estudio de las materias orgánicas; se distinguen claramente una de otra por sus propiedades químicas. La primera, á que se da el nombre de ácido metastánnico, se obtiene por la reaccion del ácido azótico sobre el estaño; la segunda designada con el de *ácido estáñico,* se obtiene descomponiendo el bicloruro de estaño con un carbonato alcalino.

ACIDO METASTANNICO.

§ 754. Cuando se echa ácido azótico sobre estaño en granalla, se manifiesta una accion muy viva desprendiéndose abundantes vapores rutilantes, y se obtiene un polvo blanco pesado, completamente insoluble en un esceso de ácido; este precipitado lavado constituye el ácido metastánnico.

En este estado el ácido metastánnico está hidratado. Su composicion se representa por la fórmula:

$$Sn^5O^{10}, 10HO.$$

Espuesto por algun tiempo á 100°, pierde la mitad de su agua.

Disuelto en la potasa ó en la sosa forma una sal, que tratada con un ácido deja precipitar ácido metastánnico gelatinoso que presenta caractéres diferentes de los del ácido antes de su disolucion. En efecto, este ácido difiere del que se obtiene por la accion directa del ácido azótico sobre el estaño, en que se ha hecho soluble en todas proporciones en el amoniaco. Esta modificacion es debida á que se fija cierta cantidad de agua, porque el ácido metastánnico soluble en el amoniaco se vuelve insoluble en este líquido si se deseca aun á la temperatura ordinaria. Lo mismo sucede si se hace hervir por algun tiempo en el agua. Las sales formadas por estas dos modificaciones del ácido metastánnico tienen la misma composicion.

El ácido metastánnico, calentado con ácido sulfúrico concentrado, se disuelve dando una combinacion soluble en agua y alcool; la disolucion en agua deja depositar cuando se hierve ácido metastánnico.

METASTANNATOS.

§ 755. Los metastannatos de potasa, de sosa y de amoniaco, se obtienen tratando directamente el ácido por la base. Estas sales son solubles en agua y afectan el estado gelatinoso: se precipitan por el alcool de su disolucion acuosa; cuando se calientan se descomponen, y si se trata por agua el producto de la descomposicion retiene la materia alcalina, mientras que el ácido metastánnico se separa en estado insoluble.

Poniendo el ácido metastánnico en contacto con protocloruro de estaño, se obtiene un precipitado amarillo, que desecado á 140° en una corriente de ácido carbónico, toma color pardo negruzco. Este compuesto puede considerarse como un metastannato de protóxido de estaño.

La composicion general de los metastannatos se espresa por la fórmula

$$Sn^5O^{10}, MO+4HO.$$

ACIDO ESTANNICO.

§ 756. M. Fremy prepara el ácido estánnico tratando el bicloruro de estaño con el carbonato de cal; el precipitado que se forma se lava prontamente sobre un filtro y despues se seca.

El ácido estánnico es soluble en el clorídrico y regenera el bicloruro de estaño; lo que no sucede con el ácido metastánnico; es tambien soluble en el ácido sulfúrico y la disolucion hervida se descompone produciendo un precipitado blanco de ácido estánnico.

El ácido estánnico existe igualmente en estado hidratado. Desecado en el vacío ó á la temperatura de 140° se transforma en ácido metastánnico, que no puede disolverse en ácido clorídrico y presenta mucha semejanza con el ácido metastánnico desecado en las mismas circunstancias. Disuelto en un álcali y precipitado en seguida por un ácido se hace soluble en el amoniaco, mientras que antes de su disolucion en los álcalis era insoluble en este reactivo. Pierde esta propiedad cuando se hierve.

ESTANNATOS.

§ 757. El ácido estánnico forma, con la potasa y la sosa, sales que cristalizan con mucha facilidad. El estannato de potasa se prepara calcinando el metastannato de potasa con un esceso de álcali. La masa tratada con agua, deja depositar hermosos cristales de estannato de potasa. Se puede tambien preparar disolviendo en la potasa el ácido estánnico resultante de la descomposicion del bicloruro de estaño por el carbonato de cal; pero en este último caso es menester emplear un esceso de potasa.

Desecado en el vacío á la temperatura ordinaria, el ácido estánnico presenta la composicion:

$$SnO_2,HO.$$

La fórmula general de los estannatos es:

$$SnO^2,MO.$$

Si se comparan entre sí los ácidos estánnico y metastánnico, se reconoce que aunque estos cuerpos contengan el oxígeno y el estaño unidos en la misma proporcion, presentan no obstante propiedades distintas uno de otro, y entre ellas capacidades de saturacion muy diferentes. Así es que el primero, satura cuatro veces más base que el segundo. El ácido metastánnico puede, pues, considerarse como el ácido estánnico, condensadas cinco moléculas en una sola y fijando una cantidad quíntupla de agua.

Estos ejemplos de polimería son muy frecuentes en química orgánica y tendremos ocasion á menudo de demostrar otros semejantes. Para referir uno solo, que ya es familiar, ¿no hemos visto, § 351, que el ácido ciánico y el cianúrico nos ofrecen una composicion idéntica con capacidades de saturacion y propiedades esencialmente diferentes? ¿No hemos visto semejantemente que podia transformarse uno en otro con la mayor facilidad? Lo mismo sucede respecto de las dos variedades de óxido de estaño: en efecto, calentando fuertemente un estannato néutro se transforma en metastannato con separacion del álcali, y por el contrario, si se calienta un metastannato alcalino con un esceso de potasa se transforma á su vez en estannato.

COMBINACIONES DEL AZUFRE CON EL ESTAÑO.

§ 758. El estaño forma con el azufre dos combinaciones; á saber:

El protosulfuro. . SnS, correspondiente á SnO.

El bisulfuro. . . SnS^2, correspondiente á SnO^2.

El protosulfuro puede obtenerse, ya calentando al rojo en un crisol de barro una mezcla de granalla de estaño y de azufre, ya haciendo pasar una corriente de ácido sulfídrico á través de una disolucion de protóxido de estaño. En el primer caso se obtiene una masa de color gris intenso, de testura laminar y brillo metálico; en el segundo, un precipitado de color oscuro de chocolate que carece completamente de brillo. Un esceso de ácido clorídrico concentrado disuelve el protosulfuro de estaño muy dividido, una disolucion ácida muy diluida no ejerce ninguna accion; así puede precipitarse enteramente el estaño de una de sus disoluciones cuando está ligeramente ácida.

El *bisulfuro de estaño* puede obtenerse haciendo pasar una corriente de ácido sulfídrico por una disolucion de bicloruro de estaño ó dirijiendo gas sulfídrico y vapores de bicloruro de estaño por un tubo de porcelana calentado al rojo oscuro: en el primer caso, se produce un precipitado en copos amorfo, de color amarillo claro; en el segundo, laminitas cristalinas muy brillantes de un hermoso color de oro. Puede tambien prepararse esta sustancia por medio de un método muy antiguo imaginado por los alquimistas, que consiste en calentar en una redoma de fondo plano una mezcla de:

Flor de azufre. . . . . 7 partes.
Sal amoniaco. 6

con una amalgama formada de:

Estaño. . . . . 12 partes.
Mercurio 6

Esta amalgama, á que se recurre únicamente para que el estaño se vuelva quebradizo, se pulveriza finamente y se mezcla muy bien con flor de azufre y sal amoniaco. La mezcla se calienta en un baño de arena (progresivamente hasta el rojo); sobre las paredes y el cuello de la redoma se subliman parte del azufre, sal amoniaco, sulfuro de mercurio y protocloruro de estaño; el bisulfuro forma en el fondo de la vasija una capa mas ó menos espesa, compuesta de laminitas delgadas y flexibles de un hermoso color amarillo de oro. A este segundo producto se dá el nombre de *oro musivo, oro de Judea*. Se emplea en la pintura de adorno para imitar el reflejo del bronce, y en los gabinetes de física para frotar las almohadillas de las máquinas eléctricas. Se une con los sulfuros alcalinos, con los que forma verdaderos compuestos salinos, que se designan con el nombre de *sulfostanatos*.

COMBINACIONES DEL ESTAÑO CON EL CLORO.

§ 759. El cloro forma con el estaño dos combinaciones que corresponden al protóxido y al bióxido.

Asi como el bióxido se conduce con los óxidos de los metales de las primeras secciones como un verdadero ácido, tambien el bicloruro obra como un ácido respecto de los cloruros alcalinos.

Estos compuestos se representan por las fórmulas:

Protocloruro. . . . $SnCl$.
Bicloruro. . . . . $SnCl^2$.

PROTOCLORURO DE ESTAÑO.

§ 760. El protocloruro de estaño se obtiene disolviendo el estaño en ácido clorídrico concentrado: la disolucion saturada se evapora hasta que cristalice. Los cristales que se separan son hidratados y tienen por fórmula:

$$SnCl+2HO.$$

Destilándole en seco, se descompone en agua y ácido clorídrico y queda en la retorta un compuesto de protocloruro de estaño y óxido: si la temperatura se eleva hasta el rojo, el compuesto se deshace á su vez y destila protocloruro de estaño quedando en la retorta un resíduo de protóxido.

Tratado con una pequeña cantidad de agua se disuelve: si se aumenta la cantidad de este líquido se produce un precipitado blanco de oxicloruro insoluble:

$$SnCl+SnO.$$

El protocloruro de estaño posee en sumo grado la propiedad de reducir los peróxidos á un menor grado de oxidacion, y algunas veces aun al estado metálico cuando están en combinacion con los ácidos: las sales de mercurio y de

plata están en este último caso; las sales de sesquióxido de hierro y de manganeso se reducen á su mínimum de oxidacion, cuya propiedad ha hecho que se emplée como mordiente en las fábricas de telas pintadas. Supongamos, por ejemplo, que se haya pintado una tela, sea por medio del peróxido de hierro, ó por medio del sesquióxido de manganeso; si se pasa por su superficie un cilindro con dibujos impregnados de protocloruro de estaño, esta sal reducirá el hierro ó el manganeso al mínimum al estado de compuestos solubles que podrán fácilmente quitarse por medio de lociones en agua.

BICLORURO DE ESTAÑO.

§ 761. Este compuesto puede obtenerse por la accion directa del cloro sobre el estaño. Para este efecto se introduce el estaño en granalla en una retorta de vidrio tubulada, cuyo cuello vaya á parar á un recipiente que se rodea de hielo y se hace llegar por la tubuladura una corriente de cloro seco. El estaño se inflama, se une al cloro y se transforma en un líquido amarillento que puede destilarse á un calor suave. Se le priva del cloro en esceso que le dá color, agitándole con limaduras de estaño y destilándolo de nuevo.

Puede obtenerse mas cómodamente calentando en una retorta provista de un balon tubulado 5 partes de bicloruro de mercurio con 1 de estaño en limaduras. Se obtiene un líquido incoloro que esparce al aire espesos humos blancos, cuya propiedad ha hecho que se le dé el nombre de *licor fumante de Libavius*, aludiendo al autor que le descubrió.

El bicloruro de estaño es un líquido incoloro, muy movible que hierve á 120 grados. La densidad de su vapor es igual á 9,0. Echado gota á gota en agua produce un crujido semejante al que se percibe cuando se sumerje en ella un hierro hecho áscua. Forma con este líquido un compuesto cristalino cuya fórmula es:

$$SnCl^2+5HO.$$

Por la accion del calor se descompone en ácidos clorídrico y metastánnico.

El bicloruro de estaño se obtiene tambien tratando el estaño con agua régia ó haciendo pasar una corriente de cloro á través de una disolucion de protocloruro de estaño. Forma con un gran número de cloruros combinaciones definidas y cristalizables.

ALEACIONES.

§ 762. El estaño se combina con un gran número de metales para formar aleaciones; no indicaremos mas que las que ofrecen mayor interés.

El estaño se amalgama con el mercurio en la proporcion de 3 partes de mercurio por 1 de estaño, cuya amalgama se emplea para azogar los espejos.

Con el cobre forma numerosas aleaciones: la que resulta de la mezcla de 100 partes de cobre y 10 de estaño sirve para fabricar los cañones. Si se aumenta la proporcion de estaño hasta 20 por 100, se obtiene una aleacion mas quebradiza, pero muy sonora, que se emplea en la fabricacion de las campanas.

Se prepara otra aleacion de cobre y estaño que presenta un color blanco y puede adquirir un brillo muy vivo pulimentándola; sirve para fabricar espejos de telescopio, y en ella se hace entrar cierta cantidad de arsénico.

Volveremos á insistir con mas detalles sobre estas diferentes aleaciones cuando nos ocupemos del estudio del cobre.

Por último, el estaño forma con el hierro una especie de aleacion que es de gran importancia; á saber, la *hoja de lata*.

ESTRACCION DEL ESTAÑO.

§ 763. El único mineral que se esplota es el bióxido. Generalmente le acom-

pañan algunos minerales metalíferos muy densos y especialmente sulfuros y óxidos de hierro. Se empieza por tostarle. El óxido de estaño no esperimenta ninguna alteracion en esta operacion, mientras que los sulfuros y los arseniosulfuros se oxidan y se desagregan. Despues de la tostion, se quebranta la materia y se lava; las partes oxidadas se reducen á polvo fino que se llevan las lociones, mientras que el óxido de estaño queda en su estado primitivo. De este modo el mineral ha mejorado en calidad.

Despues de este tratamiento se hace una mezcla de carbon y de mineral que se carga por capas en un horno de manga, alimentado por un fuelle cuyo cañon atraviesa la tobera. El óxido de carbono producido por la combustion del carbon, reduce el óxido de estaño que vá á parar al primer crisol con las escorias procedentes de la fusion de las gangas. Cuando el crisol está lleno de metal fundido se destapa el agujero de salida para que caiga á una vasija donde se agita con urgones de leña verde. Al descomponerse la materia orgánica deja desprender gases que ajitan la masa y hacen subir á la superficie las escorias que se separan. Cuando la temperatura del metal se aproxima al punto de solidificacion, se saca con cucharas de hierro y se vácia en moldes.

El estaño procedente de este tratamiento se somete á la operacion del refinado, que consiste en recalentar lentamente el metal sobre el suelo de un horno de reverbero. El estaño puro se funde primero, corre á fuera del horno, mientras que una porcion del estaño combinado con las materias estrañas queda sobre el suelo en estado sólido. Si no basta esta primera liquidacion, se repite una ó dos veces la operacion.

CARACTÉRES DE LAS SALES DE PROTÓXIDO Y DE PERÓXIDO DE ESTAÑO.

§ 764. La disolucion de las sales de protóxido y de peróxido de estaño presenta siempre una reaccion ácida. Tratadas con gran cantidad de agua dan un precipitado blanco, que es una sal básica con las sales de protóxido y ácido estánnico hidratado con el percloruro.

La potasa y la sosa producen un precipitado blanco en una y otra sal; en ambos casos el precipitado es soluble en un esceso de reactivo y si se hierve el líquido se precipita un polvo negro en las sales de protóxido, y en las de peróxido no se forma ningun precipitado.

El amoniaco dá un precipitado blanco; pero no es soluble en un esceso de reactivo mas que en los casos de sales de peróxido.

Los carbonatos alcalinos obran como los álcalis cáusticos.

Con las sales de protóxido, el cianuro amarillo de potasio dá inmediatamente un precipitado blanco; con las de peróxido, el precipitado se forma con lentitud.

El hidrógeno sulfurado produce un precipitado pardo en las sales de protóxido, y amarillo súcio en las de peróxido en las que no se forma sino con mucha lentitud.

Los sulfidratos alcalinos dan un precipitado pardo de chocolate con las sales de protóxido, y amarillo con las de peróxido: ambos precipitados son solubles en un esceso de reactivo.

Las sales de mercurio se reducen al estado metálico por las sales de protóxido de estaño: las de peróxido no ejercen accion.

El cloruro de oro forma en las sales de protóxido de estaño un precipitado pardo de oro metálico; no formándose nada con las de peróxido. Este último reactivo permite distinguir claramente las sales de protóxido de las de peróxido. Al soplete, con carbonato de sosa y cianuro de potasio dejan sobre el carbon un glóbulo de estaño fácil de reconocer.

LECCION TRIGÉSIMA-NOVENA.

ANTIMONIO.—BISMUTO.

Propiedades del antimonio.—Accion del aire, del agua, de los ácidos y de las bases —Combinaciones del antimonio con el oxígeno.—Oxido de antimonio.—Acidos antimonioso y antimónico.—Hidrógeno antimoniado.—Sulfuros de antimcnio. —Cloruros de antimonio.—Sales de antimonio.—Sulfatos.—Azoato.—Oxalato.— Tartrato.—Emético.—Consideraciones sobre la constitucion de las sales de antimonio.—Aleacion de antimonio.—Estraccion del antimonio.—Caractéres de las sales de antimonio.—Propiedades del bismuto.—Oxidos de bismuto.—Sulfuros.— Cloruros.—Sales de bismuto.—Caractéres de las sales de bismuto.

ANTIMONIO.

§ 765. El antimonio rara vez se encuentra en la naturaleza en estado metálico, casi siempre se halla combinado con otras sustancias, y especialmente con el azufre con el que forma un compuesto cristalizado que se designa con. el nombre de *sulfuro de antimonio.*

El antimonio del comercio contiene casi siempre plomo, hierro, arsénico ó azufre. Para separarle de estas sustancias y obtenerle puro, basta mezclarle con $\frac{1}{10}$ de su peso de nitro y echar esta mezcla en pequeñas porciones en un crisol de barro enrojecido, se manifiesta una viva deflagracion y se obtiene un boton de antimonio metálico quedando encima una escoria con las materias estrañas contenidas en el metal en bruto.

§ 766. El metal obtenido así es de un color blanco azulado de lustre argentino muy brillante: es muy quebradizo y se reduce fácilmente á polvo fino. Se funde á la temperatura de unos 450 grados. Es volátil al calor blanco, empero no podria destilarse á menos de hacer llegar á su superficie una corriente de un gas inerte, por ejemplo de hidrógeno. Puede obtenerse cristalizado por la fusion y enfriamiento: los cristales se aproximan al romboedro. La forma cristalina se observa fácilmente en los panes de antimonio del comercio; en efecto, se nota que su superficie está cubierta de una cristalizacion estrellada que presenta el aspecto de las hojas de helecho. Su densidad es 6,8.

El aire no tiene accion sobre este cuerpo á la temperatura ordinaria, calentado al rojo en contacto de este fluido, arde transformándose en óxido. Este fenómeno se produce de un modo muy brillante cuando se hace caer de cierta altura sobre el suelo antimonio calentado al rojo: en este caso arde vivamente esparciendo humos blancos que son óxido.

El antimonio se disuelve lentamente en el ácido clorídrico, produciendo hidrógeno: el ácido sulfúrico diluido en agua no le altera; por el contrario, es vivamente atacado por el ácido sulfúrico concentrado y caliente, produciéndose ácido sulfuroso. El ácido azótico le transforma en un polvo blanco que es ácido antimónico. El agua régia le disuelve con la mayor facilidad.

Todos los metaloides se combinan con el antimonio, á escepcion del carbono, del boro, del silicio y del azoe. Se une tambien con todos los metales comunicándoles una gran dureza.

ÓXIDO DE ANTIMONIO.

§ 767. El óxido de antimonio se obtiene por muchos procedimientos.

Cuando se calienta el antimonio ó su sulfuro con ácido sulfúrico concentrado, se desprende ácido sulfuroso y se obtiene sulfato de antimonio que tratado con agua se descompone dando un precipitado blanco de óxido de antimonio. Tambien se forma cuando se calienta el antimonio metálico hasta el rojo incipiente en un crisol de barro tapado imperfectamente para que pueda penetrar el aire: el óxido que resulta se volatiliza y viene á condensarse en el mismo crisol encima del metal, bajo la forma de prismas prolongados blancos muy brillantes. Es preferible hacer un agujero lateral en este crisol y poner encima otro crisol colocado en sentido inverso y que tenga otro agujero en su parte superior por cuyo medio se establece una corriente de aire que activa la oxidacion. El óxido formado así se volatiliza y viene á condensarse sobre las paredes del crisol superior bajo la forma de largas agujas satinadas. Entonces se designa con el nombre de *flores argentinas de antimonio.*

Puede obtenerse tambien el óxido de antimonio tostando en contacto del aire el sulfuro de antimonio reducido á polvo fino. El azufre se transforma en ácido sulfuroso, y si se eleva la temperatura hasta el rojo se obtiene una masa de color gris blanquecino que es óxido de antimonio impuro.

Por último, el óxido de antimonio se obtiene en estado hidratado precipitando en frio la disolucion del cloruro de antimonio por el carbonato de sosa. El precipitado blanco en copos obtenido tiene por fórmula:

$$Sb^2O^3+HO.$$

El protóxido de antimonio hidratado preparado por el último procedimiento puede combinarse con las bases alcalinas. La disolucion que forma con la potasa deja depositar cuando se evapora en el vacío cristales en forma de agujas de protóxido de antimonio. Hirviéndole con una disolucion de potasa pierde igualmente su agua de hidratacion y se transforma en agujas cristalinas.

En la formacion del protóxido de antimonio por la calcinacion del metal se producen al mismo tiempo que las agujas satinadas octaedros regulares análogos á los del ácido arsenioso, de donde se deduce que lo mismo que este último, el óxido de antimonio es dimorfo.

ACIDO ANTIMÓNICO.

§ 768. El ácido antimónico anhidro se obtiene disolviendo el antimonio en agua régia, evaporando hasta sequedad la disolucion y calcinando el resíduo á la temperatura del rojo oscuro.

Puede obtenerse en estado de hidratacion descomponiendo por el agua el percloruro de antimonio. El precipitado que entonces se forma es blanco, en copos, y contiene 2 equivalentes de agua. Tratando el antimonio por ácido azótico que contenga un poco de ácido clorídrico, se forma un polvo blanco que constituye tambien un hidrato. El ácido antimónico obtenido en este caso no contiene mas que 1 equivalente de agua.

Estos dos ácidos hidratados tienen propiedades diferentes, se conducen

respecto de las bases como dos ácidos distintos dotados cada cual de su peculiar capacidad de saturacion.

Cuando se trata el ácido antimónico Sb^2O^5,HO por la potasa, se elimina el agua y queda reemplazada por un equivalente de base; el ácido que entra en la composicion de esta sal tiene el nombre de *ácido antimónico*. En cuanto al ácido con dos equivalentes de agua que se designa con el nombre de ácido *meta-antimónico* es capaz de saturar dos equivalentes de base. Ambos ácidos nos ofrecen, pues, caractéres análogos á los que hemos indicado cuando hemos trazado la historia del ácido fosfórico y que hemos espuesto al hablar de este ácido (§ 152).

§ 769. El *antimoniato de potasa* se prepara calcinando al rojo en un crisol de barro una mezcla de 1 parte de antimonio y 4 de nitro en polvo: la materia obtenida se trata con agua para disolver el azoito y el azoato de potasa que quedan siempre mezclados. Se hierve por dos ó tres horas el residuo blanco con una cantidad de agua que se tiene cuidado de mantener siempre al mismo nivel á medida que se volatiliza. El antimoniato néutro de potasa anhidro se transforma gradualmente en antimoniato hidratado soluble. Evaporada la disolucion hasta sequedad da un residuo gomoso, cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$KO,Sb^2O^5+5HO.$$

Apurando por el agua la masa resultante de la calcinacion de la mezcla de nitro y antimonio, deja un residuo de bi-antimoniato de potasa $KO,2Sb^2O^5$. Este bi-antimoniato se produce tambien cuando el antimoniato néutro de potasa está espuesto al aire, ó se hace pasar una corriente de ácido carbónico por su disolucion.

§ 770. El *metantimoniato de potasa* se obtiene calcinando en un crisol de plata ácido antimónico ó antimoniato de potasa con un gran esceso de esta base; la masa obtenida es enteramente soluble en agua y el líquido evaporado en el vacío deja depositar cristales mamelonados muy delicuescentes. Estos cristales son metantimoniato de potasa :

$$Sb^2O^5,2KO.$$

Esta sal es soluble en una disolucion de potasa: tratada con agua fria no tarda en descomponerse dando orígen á un metantimoniato de potasa ácido

$$KO,Sb^2O^5,7KO.$$

El metantimoniato ácido de potasa es poco soluble en agua fria; puede emplearse como reactivo para demostrar la presencia de la sosa: en efecto, esta sal permite descubrir la presencia de $\frac{1}{300}$ de este álcali en una disolucion; pero para esto es preciso que el reactivo esté recien preparado.

§ 771. El ácido antimónico forma con el óxido de antimonio una combinacion que lleva el nombre de *antimoniato de óxido de antimonio*, y cuya fórmula es:

$$Sb^2O^3+Sb^2O^5.$$

Esta combinacion se forma por la combustion lenta del antimonio en contacto del aire; ó bien tostando igualmente en contacto del aire hasta que no absorva más oxígeno, el sulfuro de antimonio reducido á polvo fino. Su aspecto es de un polvo blanco, insoluble en agua; puede calentarse sin fundirse hasta el rojo blanco y se conoce con el nombre de *ácido antimonioso*. Igualmente se obtiene calentando fuertemente el ácido antimónico hasta que no deje desprender más oxígeno.

COMBINACION DEL ANTIMONIO CON EL HIDRÓGENO.

§ 772. El antimonio forma con el hidrógeno una combinacion gaseosa aná-

loga á las que producen el fósforo y el arsénico. Su método de preparacion y sus propiedades no se han estudiado suficientemente. Se prepara por lo comun descomponiendo el agua, bajo la influencia del ácido sulfúrico y de una aleacion de 1 parte de cinc y 2 de antimonio. El gas resultante no contiene mas que una proporcion muy pequeña de hidrógeno antimoniado. Este gas tiene un olor aliaceo y comunica á la llama del hidrógeno un color amarillo intenso. Dá como el arseniuro de hidrógeno manchas especulares que pueden distinguirse fácilmente de las que produce este gas por el método que hemos indicado, § 156. M. Lassaigne le asigna la fórmula:

$$SbH^3.$$

La semejanza notable de este producto con el hidrógeno arseniado, el aspecto metálico del arsénico y del antimonio, y como tendremos ocasion de demostrar despues, las analogías incontestables que presentan los compuestos orgánicos en que puede introducirse el arsénico y el antimonio, conducen á colocarle al lado de este cuerpo, y por consiguiente al del fósforo; lo cual demuestra de un modo evidente que la division de los cuerpos simples en metaloides y metales no tiene nada de absoluto.

COMBINACIONES DEL ANTIMONIO CON EL AZUFRE.

§ 773. El antimonio forma con el azufre dos combinaciones que corresponden á los óxidos Sb^2O^3 y Sb^2O^5.

El *persulfuro* Sb^2S^5 se encuentra en la naturaleza y generalmente está acompañado de ganga de que se le priva por la fusion. En seguida se vacia en panes, bajo cuya forma se introduce en el comercio. Entonces se presenta en estado de una masa gris, de fractura cristalina radiada con aspecto metálico.

Puede obtenerse artificialmente fundiendo juntas en un crisol 10 partes de ácido antimónico con 7 de azufre hasta que no se desprenda mas ácido sulfuroso: ó mejor, tratando directamente el antimonio con azufre y fundiendo muchas veces la masa despues de pulverizarla. El sulfuro obtenido asi, es de color gris de acero, de brillo metálico y fractura cristalina: se funde á una temperatura muy elevada. Calentado fuertemente en una corriente de gas inerte, tal como el azoe ó el ácido carbónico destila, pero con mucha dificultad. El hidrógeno le reduce al estado metálico al mismo tiempo que se produce ácido sulfídrico. Calentado en contacto del aire absorve su oxígeno y se convierte en óxido de antimonio, que se combina con el sulfuro no descompuesto en proporciones que varían segun lo que dura la operacion y segun la temperatura empleada. Estos oxi-sulfuros se conocen con los nombres de *vidrio de antimonio, crocus é hígado de antimonio.*

El sulfuro de antimonio tratado por el ácido clorídrico produce un desprendimiento de ácido sulfídrico y al mismo tiempo se forma un cloruro de antimonio correspondiente. Esta propiedad se utiliza para preparar el ácido sulfídrico en los laboratorios (§ 188). El ácido sulfúrico concentrado le transforma en sulfato de antimonio con desprendimiento de ácido sulfuroso. El ácido azótico le transforma en antimoniato de óxido de antimonio y en ácido sulfúrico.

Puede obtenerse el sulfuro de antimonio Sb^2S^5 por la via húmeda, haciendo pasar una corriente de ácido sulfídrico por una disolucion ácida de cloruro de antimonio Sb^2Cl^5; se forma un precipitado naranjado que es sulfuro hidratado. Este sulfuro pierde fácilmente su agua por la calcinacion y se disuelve en los sulfuros alcalinos.

El sulfuro de antimonio parece formar con el protóxido diversos compuestos que se designan con los nombres de *quermes, azufre dorado,* etc. No estan-

do bien definida la composicion de estos sulfuros, no haremos mas que indicar su existencia.

La composicion del protosulfuro de antimonio se espresa por la fórmula:

$$S^2bS^3.$$

§ 774. El *persulfuro* Sb^2S^5 á que se ha dado el nombre de *ácido sulfo-antimónico*, se obtiene haciendo pasar una corriente de hidrógeno sulfurado por una disolucion de cloruro de antimonio Sb^2Cl^5 ó por una de antimoniato de potasa. El precipitado obtenido se lava primero con agua que contenga hidrógeno sulfurado en disolucion, en seguida con agua destilada, y se seca con la prontitud posible á una temperatura suave encima de ácido sulfúrico.

Este sulfuro es de color amarillo rojizo; se funde por la accion del calor perdiendo azufre. es soluble en los sulfuros alcalinos y forma sulfosales perfectamente cristalizadas. Tratado con líquidos que tengan la propiedad de disolver el azufre, tales como el sulfuro de carbono, la esencia de trementina, etc., se descompone en azufre que cede á los disolventes y en sulfuro Sb^2S^5. Esta propiedad habia conducido á considerarle como una mezcla de azufre y de este último sulfuro.

El persulfuro tiene por fórmula:

$$Sb^2S^5.$$

Mitscherlich ha indicado un *sulfo-antimoniato de sulfuro de sódio* que obtiene calentando hasta fundir en un crisol, una mezcla íntima de 18 partes de sulfuro de antimonio Sb^2S^3, 12 de carbonato de sosa seco, 13 de cal cáustica y 3 y ½ de azufre. Se disuelve en agua y despues de filtrada la solucion se evapora á fuego desnudo, y en seguida bajo el recipiente de la máquina neumática. Entonces se depositan hermosos cristales de color amarillo bajo, cuya fórmula es:

$$3\,NaS,\ Sb^2S^5+18HO.$$

COMBINACIONES DEL ANTIMONIO CON EL CLORO.

§ 775. Del mismo modo que el azufre, el cloro forma con el antimonio dos combinaciones bien definidas, el protocloruro Sb^2Cl_3 y el percloruro Sb_2Cl_5.

El protocloruro se obtiene calentando en una retorta de vidrio una mezcla de 1 parte de antimonio metálico en polvo y 2 de bicloruro de mercurio. El cloruro destila y vá á parar al recipiente en forma de una materia butirácea que se solidifica prontamente cristalizando. Se obtiene tambien haciendo pasar una corriente muy lenta de cloro seco sobre antimonio colocado en un tubo. Para que el producto sea bien puro es menester que esté en grande esceso el antimonio á fin de evitar la formacion del percloruro.

El protocloruro de antimonio se presenta en forma de una materia incolora, de aspecto butiráceo, á cuyo último carácter debe el nombre de *manteca de antimonio* que le daban los antiguos químicos. Espuesto al aire atrae su humedad: es volátil á una temperatura inferior al rojo oscuro.

Tratado con una pequeña cantidad de agua se disuelve, y si la cantidad es mas considerable, se descompone, produciendo un precipitado blanco conocido con el nombre de *polvo de algaroth*, que es un oxicloruro de antimonio, cuya composicion puede representarse por la fórmula:

$$Sb^2O^2Cl.$$

Cuando se somete á la destilacion seca, se desprenden vapores de protocloruro de antimonio y queda por resíduo óxido Sb^2O^3. El agua obra del mismo modo disolviendo el cloruro y dejando por resíduo el óxido.

El protocloruro de antimonio le utilizan los médicos como cáustico. Se emplea tambien como mordiente en tintorería: y los armeros le usan para broncear las armas; en este último caso obra depositando sobre el metal

una capa muy delgada de antimonio, que le preserva de oxidarse en lo sucesivo.

El protocloruro de antimonio puede combinarse con los cloruros de potasio, de sódio y de amonio, formando sales dobles perfectamente definidas.

§ 776. El *percloruro de antimonio* se prepara calentando el antimonio en polvo en un esceso de cloro gaseoso. La combinacion se efectúa con desprendimiento de luz y destila un líquido amarillento que esparce al aire humos abundantes y atrae la humedad. Si se abandona por algun tiempo el percloruro de antimonio al contacto del aire, se depositan cristales de protocloruro de antimonio hidratado. Tratado con una gran cantidad de agua, se descompone en ácido clorídrico y en ácido antimónico hidratado.

El ácido sulfídrico seco le transforma en ácido clorídrico y clorosulfuro de antimonio.

$$SbCl^3S^2$$

lo que conduce á asignar á este cuerpo una constitucion análoga á la del percloruro de fósforo.

§ 777. El bromo y el yodo se combinan igualmente con el antimonio, para producir bromuro y yoduro de antimonio.

Si comparamos los hechos precedentes con los que nos ha suministrado el estudio del arsénico, no pode mos menos de hallar entre estos dos cuerpos una sorprendente analogía.

SALES DE ANTIMONIO.

§ 778. El óxido de antimonio se combina con los ácidos minerales y los de orígen orgánico para formar sales: y tambien con estos últimos constituye sales dobles de las que no estudiaremos mas que el tartrato doble de antimonio y potasa, en razon de su importancia como medicamento.

SULFATO DE ANTIMONIO.

§ 779. Tratando en caliente el oxicloruro de antimonio con ácido sulfúrico concentrado, se desprende ácido clorídrico, al mismo tiempo que se depositan cristales en forma de agujas delgadas.

Tratando el óxido de antimonio por ácido sulfúrico de Nordhausen, se obtiene otra sal en forma de cristalitos brillantes.

Por último, tratando uno de los productos precedentes con agua caliente, se deposita una sustancia blanca que no es mas que un compuesto básico.

La composicion de estos diferentes sulfato s en estado seco se espresa por las fórmulas siguientes:

1.° $4SO^3,Sb^2O^3$
2.° $2SO^3,Sb^2O^3$
3.° SO^3,Sb^2O^3.

AZOATO DE ANTIMONIO.

§ 780. Esta sal se obtiene en forma de cristales nacarados disolviendo en frio óxido de antimonio en ácido azótico fumante, y añadiendo agua á la disolucion.

Su composicion se espresa por la fórmula:

$$AzO^5,2Sb^2O^3.$$

OXALATO DE ANTIMONIO.

§ 781. Puede obtenerse esta sal, ya haciendo hervir una disolucion de ácido oxálico con óxido de antimonio, ya tratando el oxicloruro con ácido oxálico: y tambien echando ácido clorídrico sobre una disolucion caliente de oxalato doble de potasa y antimonio. En todos estos casos se obtiene una sal cristalizada que presenta una composicion idéntica representada por la fórmula:

$$2C^2O^3,Sb^2O^3,HO.$$

TARTRATO DE ANTIMONIO.

§ 782. Abandonando al reposo una disolucion siruposa de tartrato de antimonio obtenido por la combinacion directa del ácido y de la base, se obtien una sal en cristales voluminosos y trasparentes, cuya composicion se representa por la fórmula:

$$2C^8H^2O^8,Sb^2O^3.+12HO.$$

Echando alcool en la disolucion de esta sal se obtiene un precipitado, que secado á 160°, presenta la composicion:

$$C^8H^2O^8,Sb^2O^3,HO.$$

TARTRATO DOBLE DE ANTIMONIO Y POTASA, Ó TÁRTARO EMÉTICO.

§ 783. Esta sal, indicada por Basilio Valentin á fines del siglo XV, se designaba con los nombres de *emético* ó *tártaro estibiado*. Se prepara hirviendo una mezcla de crémor de tártaro y óxido de antimonio hidratado hasta saturar el esceso de ácido. Puede tambien reemplazarse el óxido de antimonio por el polvo de algaroth ú oxisulfuro. Contiene un equivalente de agua de cristalizacion que pierde á 100° por desecacion. Calentándole á 200° pierde tambien un equivalente de agua y presenta una composicion:

$$C^8H^2O^8,Sb^2O^3KO$$

que corresponde á la del ácido tártrico anhidro.

El emético ejerce una accion enérgica sobre la economía animal. En dósis de 5 á 10 centígr. produce vómitos, y en la de algunos decígramos determina accidentes violentos y aun puede ocasionar la muerte.

Los tartratos de amoniaco, de sosa, de litina, de barita, de estronciana, de cal, de plomo y de plata se unen igualmente con el tartrato de antimonio y dan compuestos que son al emético normal lo que los alumbres de sosa, de amoniaco, etc., son al alumbre comun.

§ 784. Si consideramos las fórmulas que espresan la composicion de las diferentes sales de antimonio, se nota que ninguna de ellas presenta la composicion que deberia tener, segun la ley de la constitucion de las sales: no se conoce, en efecto, ninguna sal de antimonio de la forma

$$3A,Sb^2O^3$$

representando por A un ácido cualquiera.

Se vé además en el óxido de antimonio una tendencia marcada á combinarse con 1, 2, 4 equivalentes de ácido, resultando de todos estos hechos que el óxido de antimonio, lo mismo que el óxido de uranio, metal de que no hablaremos en estas lecciones, en razon de la poca importancia de sus aplicaciones, dá orígen á sales néutras, uniéndose con un solo equivalente de ácido. Estos óxidos, tienen, pues, una capacidad de saturacion que les es propia y que difiere de la de los sesquióxidos de hierro, de aluminio y de cromo. Para esplicar estas anomalías ha propuesto M. Peligot considerar el óxido de anti-

modo como un protóxido resultante de la combinacion de una molécula de oxígeno con otra de un compuesto binario:

Sb^2O^2

haciendo veces de un radical á que se dá el nombre de *antimonilo*. Se tendrá entonces:

Antimonilo (*radical*)	(Sb^2O^2)
Protóxido de antimonilo . . .	$(Sb^2O^2),O$
Polvo de algaroth.—Oxicloruro.	$(Sb^2O^2),Cl$
Bisulfato.	$(Sb^2O^2),O,2SO^3$
Tetrasulfato.	$(Sb^2O^2),O,4SO^3$
Oxalato.	$(Sb^2O^2),O,2C^2O^3,HO$
Tartrato.	$(Sb^2O^2),O,HO,C^4H^2O^5+Ag.$
Emético.	$(Sb^2O^2),O,KO,C^8H^2O^8.$

Esta hipótesis muy ingeniosa, permite esplicar del modo mas sencillo y satisfactorio la composicion de las sales de antimonio.

ALEACIONES DE ANTIMONIO.

§ 785. Las aleaciones de antimonio con los metales son muy numerosas. La que forma con el plomo, y que es la que mas se emplea en las artes, sirve para la fabricacion de los caractéres de imprenta: nos detendremos algo de esta aleacion cuando tratemos del plomo (§. 814.)

La aleacion de antimonio y potasio que se obtiene fundiendo por muchas horas en un crisol de barro una mezcla de 6 partes de emético y 1 de nitro, ó bien una mezcla de 100 partes de emético y 3 de negro de humo, posée la propiedad de detonar espontáneamente cuando se pone en contacto con agua y tambien al del aire húmedo.

Puede tambien prepararse una aleacion de antimonio y potasio calcinando una mezcla íntima de 5 partes de tártaro bruto y 4 de antimonio. Esta mezcla se calienta lentamente en un crisol tapado hasta que se carbonice el tártaro y despues se espone por espacio de una hora á la accion del calor blanco. Al cabo de este tiempo se tapa el horno y se deja enfriar el crisol por 24 horas. De este modo se obtiene una aleacion perfectamente cristalizada, con brillo metálico, que descompone enérgicamente el agua, que contiene cerca de 12 por 100 de potasio, y que no tiene como la anterior la propiedad de detonar en contacto con este líquido.

Calentando en un crisol de barro á una fuerte temperatura una mezcla de 70 partes de antimonio metálico y 30 de limadura de hierro, se obtiene una aleacion sumamente dura, que dá chispas con el eslabon y que tiene el nombre de *aleacion de Reaumur*.

ESTRACCION DEL ANTIMONIO.

§ 786. El antimonio se estrae de su sulfuro tostándole para reducirle al estado de óxido, y calcinándole despues con carbon que reduce este último apoderándose de su oxígeno.

Como la mina de antimonio contiene generalmente una gran proporcion de ganga, se empieza por privar de ella al sufuro por medio de la fusion. Para ello se pone el mineral bruto en grandes crisoles que tengan un agujero en el fondo. Debajo de cada uno de estos crisoles hay otro que hace veces de recipiente, en el cual cae el sulfuro á medida que se funde. Los crisoles superiores se calientan con un combustible que haga mucha llama para que toque sus paredes en toda su estension.

Purificado así el sulfuro se introduce en hornos de reverbero y se hace llegar

una llama oxidante, teniendo cuidado de no elevar demasiado la temperatura á fin de evitar la fusion del sulfuro; así se transforma este último en un compuesto de sulfuro y de óxido, al que se dá el nombre de *vidrio de antimonio* en razon del aspecto vítreo que presenta. Reducido á polvo este producto, se mezcla con 20 por 100 de carbon empapado en una disolucion concentrada de carbonato de sosa, y se calcina en grandes crisoles. El óxido se reduce por el carbon, una porcion del sulfuro pasa, por la accion del carbonato de sosa, al estado de óxido que se reduce con otra nueva porcion de carbon: y el sulfuro de sódio resultante se une con el sulfuro de antimonio sin descomponer. De este modo se obtiene una escoria que queda encima de un boton metálico al que se dá el nombre de *régulo de antimonio*.

Tambien podría separarse el antimonio del sulfuro por medio del hierro, pero en este caso retiene siempre cierta cantidad de este metal, lo que le hace perder parte de sus cualidades.

Sea cualquiera el método que se emplée, se purifica el metal calcinándole con nitro, como hemos dicho antes §. 765.

CARACTÉRES DISTINTIVOS DE LAS SALES DE ANTIMONIO.

§ 787. Las sales de antimonio en disolucion tratadas con la potasa ó la sosa dan precipitados blancos que se disuelven en un esceso del reactivo.

El precipitado blanco producido por el amoniaco es insoluble.

Tratadas con los carbonatos alcalinos dan un precipitado blanco insoluble, en un esceso de carbonato, y al mismo tiempo se desprende ácido carbónico.

El hidrógeno sulfurado dá un precipitado amarillo, naranjado, y el hidrosulfato de amoniaco otro semejante que se disuelve en un esceso del reactivo.

Por último, sumerjiendo en la disolucion de una sal de antimonio una lámina de hierro ó de cinc, se forma en su superficie un precipitado de antimonio metálico cuyos caractéres físicos y químicos son fáciles de demostrar.

BISMUTO.

§ 788. El bismuto era conocido de los antiguos químicos; existe por lo general en la naturaleza en estado nativo; algunas veces, aunque pocas, se encuentra combinado con el azufre, el teluro y el oxígeno.

El que se encuentra en el comercio casi nunca está puro, sino que frecuentemente contiene azufre, arsénico y otros metales con que está aleado. Para purificarle se funde en un crisol con cerca de un $\frac{1}{10}$ de su peso de nitro. Debe tenerse cuidado de no elevar demasiado la temperatura sobre el punto de fusion del metal y de revolver continuamente la mezcla. El nitro que al principio se vuelve líquido, se solidifica poco á poco y forma con las impuridades escorias que se reunen en la parte superior del crisol.

Se repite segunda vez la operacion, y se obtiene finalmente bismuto perfectamente puro, pasando los metales estraños á las escorias despues de haberse oxidado á espensas del oxígeno de una parte del nitro.

§ 789. El bismuto puro es un metal blanco-rosado. Su fractura es cristalina y hojosa, y se reduce fácilmente á polvo en un mortero. Su densidad es igual á 9, 9. Es el metal que mas fácilmente cristaliza cuando está puro: basta para ello fundirle en un crisol, echarle en seguida en un casco de barro caliente y abandonarle despues á un enfriamiento lento. Cuando la superficie del metal está cubierta de una capa dura y algo resistente, se perfora en dos puntos opuestos con un punzon de hierro enrojecido y se vierte prontamente el metal que ha quedado líquido en el interior: cuando está completamente frio se quita con cui-

dado la costra superior, y se halla su interior tapizado de hermosos cristales cúbicos de bismuto que tienen un brillo irisado. Este aspecto proviene de la existencia de una película escesivamente delgada de óxido que formándose cuando el metal todavía caliente está en contacto del aire, produce el fenómeno de los anillos de color.

Los cristales de bismuto se colocan generalmente unos tras de otros y presentan el aspecto de tolvas piramidales.

Este metal es mas fusible que el plomo, se funde á unos 264°. Es volátil á una temperatura sumamente elevada, y se sublima en cristales laminares. Fundido es mas denso que en estado sólido, presentando el mismo fenómeno que el agua.

Espuesto á la accion del aire seco ó húmedo, no se altera. Abandonado al contacto del agua en una vasija destapada, se cubre de un polvo blanco muy ténue de óxido de bismuto: este polvo afecta algunas veces la forma cristalina, y si se hace llegar ácido carbónico al agua, se forma un carbonato de bismuto cristalizado.

El ácido clorídrico concentrado le ataca con dificultad. El ácido sulfúrico concentrado y caliente le ataca desprendiendo ácido sulfuroso. El verdadero disolvente del bismuto es el ácido azótico.

ÓXIDO DE BISMUTO.

§ 790. Se obtiene este óxido calentando el metal hasta el rojo blanco en contacto del aire y se oxida esparciendo un humo que se sublima. El medio mas sencillo para obtenerle consiste en descomponer por el agua el azoato de bismuto y calcinar el precipitado blanco de sub-azoato. Preparado de este modo, tiene un color amarillo de paja y se funde á una temperatura muy elevada, formando entonces un vidrio de color amarillo mas intenso. Su densidad es 8,45; cuando se ha fundido se representa por 8,21.

Obtenido por la descomposicion del sub-azoato de bismuto por medio del la potasa ó el amoniaco, se presenta en forma de un polvo blanco y entonces está hidrato. Este hidrato pierde su agua cuando se hierve con potasa cáustica.

M. Regnault atribuye á este óxido la fórmula:

$$Bi^2O^3.$$

ÁCIDO BISMÚTICO.

§ 791. El ácido bismútico se obtiene haciendo pasar una corriente de cloro por una disolucion concentrada de potasa cáustica que contenga en suspension óxido de bismuto hidratado: no tarda en separarse una materia de color rojo sanguíneo, que es una mezcla de ácido bismútico hidratado y de óxido de bismuto. Este último se separa tratando la mezcla con ácido azótico que no tiene accion sobre el ácido y disuelve el óxido.

El ácido bismútico hidratado se combina con la potasa para formar una sal que segun M. Arpe es un bismutato ácido de potasa representado por la fórmula:

$$Bi^2O^5,KO+Bi^2O^5,HO.$$

El ácido bismútico se combina en muchas proporciones con el óxido de bismuto: el método de preparacion de estos diferentes compuestos no se ha estudiado suficientemente.

SULFUROS DE BISMUTO.

§ 792. El azufre se combina en dos proporciones con el bismuto: la prime-

ra combinacion se obtiene haciendo fundir juntos en un crisol de barro una parte de azufre y 2 de bismuto, y esponiendo la masa al rojo blanco para desalojar el azufre que esté en gran esceso. Su fórmula es: Bi^2S^2.

El bisulfuro se prepara mezclando bismuto reducido á polvo fino con el tercio de su peso de azufre y fundiendo la mezcla á una temperatura inferior al rojo. Este bisulfuro tiene una fractura cristalina hojosa.

Haciendo pasar una corriente de hidrógeno sulfurado por la disolucion de una sal de bismuto, se forma un precipitado negro de bisulfuro de bismuto hidratado. La fórmula del bisulfuro de bismuto es Bi^2S^3.

COMBINACION DEL BISMUTO CON EL CLORO.

§ 793. Echando bismuto en polvo fino en un frasco que contenga cloro seco se combina con desprendimiento de luz. Se obtiene destilando en una retorta de vidrio la mezcla de una parte de bismuto y 2 de bicloruro de mercurio. El cloruro obtenido atrae la humedad del aire, se disuelve en agua cargada de ácido clorídrico, y tratado con agua pura se descompone produciendo un precipitado blanco de oxicloruro de bismuto. Este mismo precipitado se forma tambien echando una disolucion ácida de azoato de bismuto en otra de sal marina. Se le atribuye la fórmula siguiente:

$$Bi^2Cl^3+2(Bi^2O^3)+3HO,$$

que puede escribirse con mas sencillez:

$$Bi^2O^2Cl+HO.$$

Este oxicloruro se conoce con el nombre de *blanco de perla.*

SALES DE BISMUTO.

§ 794. El óxido de bismuto Bi^2O^3 se combina con los ácidos para formar sales. La mas importante es el azoato de bismuto. Este compuesto se obtiene tratando directamente el bismuto con ácido azótico. El líquido produce por la evaporacion gruesos cristales incoloros que tienen la propiedad de absorber la humedad del aire. Esta sal tratada con una pequeña cantidad de agua se disuelve sin esperimentar ninguna modificacion; pero si la cantidad de este líquido es grande, se descompone la sal originando un sub-azoato de bismuto que se conoce mas generalmente con el nombre de *blanco de afeite.*

Todas las sales de bismuto se descomponen lo mismo que el azoato por un esceso de agua: el líquido retiene una sal ácida y se deposita otra básica. Esta propiedad comun á las sales de antimonio, se halla en todas aquellas en que uno de los principios tiene menor energía que el otro.

La composicion del azoato néutro de bismuto se espresa por la fórmula:

$$3AzO^5,Bi^2O^3+3HO.$$

CARACTÉRES DISTINTIVOS DE LAS SALES DE BISMUTO.

§ 795. Tratando una disolucion de una sal de bismuto con una gran cantidad de agua, se descompone en un precipitado insoluble de sub-sal y queda en el líquido otra sal muy ácida.

La potasa ó la sosa dan precipitados blancos insolubles en un esceso del reactivo; los carbonatos obran del mismo modo.

El hidrógeno sulfurado ó los hidrosulfatos dan un precipitado negro que no redisuelve un esceso de reactivo.

El hierro, el cobre y el cinc precipitan el bismuto en forma de un polvo negro que se funde á la llama del soplete en un glóbulo de aspecto metálico muy friable y cuya fractura es de color de rosa.

LECCION CUADRAGESIMA.

PLOMO.

Plomo.—Propiedades generales de este metal.—Accion del aire, del agua, de los ácidos.—Oxidos de plomo.—Sub-óxido.—Protóxido.—Bióxido.—Oxidos salinos, minios.—Sulfuro de plomo.—Cloruro de plomo.—Yoduro de plomo.—Sales de plomo.—Sulfato.—Azoatos.—Fosfatos.—Cromatos.—Acetatos.—Carbonato ó albayalde.—Aleaciones.—Estraccion del plomo, copelacion.—Caractéres de las sales de plomo.

PLOMO.

§ 796. El plomo se conoce desde la mas remota antigüedad. Los antiguos químicos le designaban con el nombre de *Saturno,* porque en su opinion este metal devoraba á los demás con quienes se calcinaba. Algunas veces se encuentra en la naturaleza en estado de óxido, pero mas generalmente unido con el azufre constituyendo la sustancia que los mineralogistas conocen con el nombre de *galena.*

El plomo del comercio contiene frecuentemente vestigios de hierro y de cobre y alguna vez de plata: para obtenerle puro se ha recurrido al óxido de plomo obtenido por la calcinacion del azoato. Este óxido, calentado en un crisol con polvo de carbon, se reduce prontamente al estado metálico.

§ 797. El plomo puro tiene un color gris azulado, es sumamente blando, de modo que la uña le raya fácilmente y deja manchas grises cuando se frota sobre un papel. Es muy maleable; puede reducirse á hojas muy delgadas y estirarse en hilos muy finos que tienen poca tenacidad: un alambre de 3 milímetros de espesor, se rompe, en efecto, con un peso de 14 quilógramos.

El plomo se funde entre 325 y 335 grados. A una temperatura muy elevada desprende vapores abundantes: es susceptible de cristalizar por fusion, y los cristales presentan la forma de octaedros regulares. Su densidad es de 11, 445. Al revés de otros metales su densidad disminuye por el batido.

Espuesto en contacto del aire á la temperatura ordinaria, el plomo se cubre de una película gris que se considera como un sub-óxido de plomo. Calentándole en contacto del aire á una temperatura algo mayor de su punto de fusion, se forma en su superficie una capa irisada que se transforma rápidamente en una materia amarilla y que es protóxido de plomo.

El plomo se ataca rápidamente cuando se somete á la accion simultánea del aire y del agua destilada pura ó de las aguas de lluvia: se cubre de una película blanca de óxido y de carbonato de plomo y el agua contiene al

mismo tiempo en disolucion cierta cantidad de este óxido. Si el agua tuviese disuelta una pequeña cantidad de una sal, como por ejemplo, las aguas de los manantiales y de los rios, no ejerceria accion sobre el plomo. Segun M. Phillips, todas las sales no ejercen la misma accion sobre este metal, siendo el sulfato de cal la que la tiene en mas alto grado. Esta diferencia esplica por qué pueden sin inconveniente distribuirse las aguas comunes en conductos de plomo, mientras que no podrian dejarse las de lluvia en depósitos hechos con este metal.

Los ácidos obran sobre el plomo con mayor ó menor energía. Su mejor disolvente es el ácido azótico.

SUB-ÓXIDO DE PLOMO.

§ 798. Cuando el plomo queda espuesto por algun tiempo al contacto del aire, su superficie se cubre de una película azul agrisada: esta materia es el sub-óxido de plomo, pero sería imposible separarle del plomo metálico que cubre. Se obtiene fácilmente calcinando el oxalato de plomo, en cuyo caso se desprende una mezcla de ácido carbónico y de óxido de carbono y queda un residuo gris negruzco de sub-óxido de plomo. Segun M. Pelouze se obtiene todavía mejor calentando este oxalato en baño de aleacion en una retortita á la temperatura de 300° hasta que no desprenda mas gas.

La reaccion se esplica por medio de la ecuacion:

$$2(C^2O^3,PbO)=3CO^2+CO+Pb^2O.$$

Este óxido presenta el aspecto de un polvo negro aterciopelado, cuya composicion es perfectamente definida; es un óxido particular y no una mezcla de plomo metálico y de protóxido como habian admitido muchos químicos. Se puede fácilmente demostrar este hecho, triturándole primero con mercurio y despues poniéndole en digestion con una disolucion de azúcar: estos dos reactivos quedan intactos, lo que no podria verificarse en caso de una mezcla amalgamándose el plomo fácilmente y disolviéndose abundantemente el protóxido en agua azucarada. Se descompone por los ácidos diluidos y concentrados y se forma protóxido de plomo PbO que se combina con el ácido, y un precipitado gris de plomo metálico. Goza, pues, de las propiedades de los óxidos singulares.

Calentado á algo mas de 400° en vasijas tapadas, esperimenta la misma descomposicion que con los ácidos. Si se opera en contacto del aire, se inflama y arde como la yesca. Espuesto al aire húmedo, absorbe el oxígeno y se convierte en hidrato de protóxido.

Su composicion se espresa por la fórmula:

$$Pb^2O.$$

PROTÓXIDO DE PLOMO.

§ 799. El protóxido de plomo se obtiene calentando el plomo metálico al aire. Pero para obtenerle puro es preferible calcinar el azoato de plomo en una retorta ó en un crisol de porcelana: si la temperatura empleada no es suficientemente elevada para fundir el óxido obtenido, presenta el aspecto de un polvo amarillo; en caso contrario afecta la forma de una masa hojosa. Este óxido se funde al calor rojo atacando las vasijas que sirven para fundirle. Se disuelve en frio en la potasa, y la disolucion le deja depositar cuando se hierve, en cuyo caso segun M. Calvert presenta el óxido un hermoso color de rosa.

En el comercio se conocen dos óxidos de plomo que llevan los nombres de *litargirio* ó *massicot* segun que el óxido ha sido fundido ó está en estado pulverulento.

El protóxido de plomo forma un hidrato que se obtiene echando amoniaco en la disolucion de una sal de plomo. El precipitado blanco de hidrato de plomo que se separa se disuelve en la potasa, la sosa, etc. El líquido evaporado deja depositar cristales amarillo-verdosos que toman un hermoso color amarillo cuando se calcinan.

Segun M. Fremy el hidrato de protóxido de plomo puede perder su agua de hidratacion y cristalizar sin entrar en disolucion cuando se hierve con potasa cáustica. El amoniaco obra del mismo modo.

Hirviendo el hidrato de protóxido de plomo en una disolucion concentrada de sosa cáustica y procurando mantener el óxido en esceso, este último se precipita en forma de cristalitos granujientos rojos si se ha tenido cuidado de dejar enfriar con mucha lentitud el líquido. Estos cristales calentados y enfriados con lentitud conservan su color y se vuelven amarillos cuando es muy brusco el enfriamiento.

Se conoce una combinacion cristalizada de la cal con el protóxido de plomo. Esta combinacion tiene la propiedad de ennegrecer los cabellos obrando sobre el azufre de la materia orgánica: se emplea igualmente en la fabricacion de la concha artificial.

La composicion de este óxido se representa por la fórmula:

$$PbO.$$

El oxígeno se disuelve en el litargirio en fusion como en la plata sin formar combinaciones y se separa del todo por el enfriamiento y solidificacion de la materia.

El litargirio del comercio presenta colores muy distintos, segun que se enfrie de un modo brusco ó este enfriamiento se verifique con lentitud. En el primer caso tiene un color amarillo; en el segundo, rojo.

Esperiencias muy precisas han demostrado que esta coloracion no era debida como se creia á la presencia del minio sino á una modificacion molecular.

BIÓXIDO DE PLOMO.

§ 800. Para preparar el bióxido de plomo se ha recurrido al minio que se trata por dos métodos diferentes. El primero consiste en hacer pasar una corriente de cloro por agua que tenga en suspension esta sustancia reducida á polvo muy fino, con lo que se forma cloruro de plomo y bióxido que se precipitan juntos. Se trata por agua el precipitado hasta que no contenga más cloruro y asi el bióxido se halla desembarazado del producto que le manchaba. En el segundo método se trata el minio por un esceso de ácido azótico débil y despues se lava el precipitado con agua. Este último es preferible porque siendo el azoato de plomo que se forma mas soluble en agua que el cloruro, se lava el precipitado con mucha mayor rapidez. Terminada esta última locion se deseca el óxido en baño de maría ó esponiéndole en el vacío. Sin embargo, con el ácido azótico se obtiene menos bióxido.

El bióxido de plomo tiene un color pardo que ha hecho que se le dé el nombre de *óxido pulga*. Por la calcinacion se convierte en protóxido desprendiendo oxígeno. Mezclado con $\frac{1}{6}$ de su peso de azufre y triturado bruscamente en un mortero se inflama dejando por resíduo un sulfuro. Tratado con ácido clorídrico desprende cloro y se transforma en protocloruro. Absorbe el ácido sulfuroso formando sulfato de plomo, cuya propiedad se utiliza en la análisis de una mezcla gaseosa para separar de ella este ácido, pues que segun Vogel cuando se introduce en gas ácido sulfuroso puro, se calienta hasta volverse rojo.

Se combina con la potasa y la sosa para formar sales y esta propiedad ha

hecho que M. Fremy le considere como un verdadero ácido, dándole el nombre *de ácido plúmbico*.

Para obtener el plumbato de potasa, M. Fremy opera del modo siguiente: mezcla la potasa sólida y el bióxido de plomo que humedece con una pequeña cantidad de agua, y despues mantiene esta mezcla en fusion por algun tiempo en un crisol de plata. El bióxido de plomo se combina con la potasa. Si se trata la masa con una pequeña cantidad de agua y se evapora lentamente, el plumbato de potasa se precipita en cristalitos blancos, trasparentes, romboédricos.

Esta sal atrae la humedad del aire, es soluble en un agua alcalina. El agua pura la descompone formando bi-plumbato de potasa que tiñe el agua de color pardo y depositándose en seguida ácido plúmbico hidratado.

Sometido á la accion de una temperatura elevada el plumbato de potasa se descompone dejando desprender oxígeno y vapor de agua.

M. Fremy le asigna la fórmula:

$$PbO^2,KO,3HO.$$

El plumbato de sosa se prepara como el de potasa, siendo todavía menos estable que este último.

Los plumbatos de cal, de barita y de estronciana se obtienen calcinando el litargirio con una ú otra de estas bases.

Los óxidos solubles en la potasa pueden formar, con el plumbato de potasa, plumbatos insolubles.

La composicion del ácido plúmbico se espresa por la fórmula:

$$PbO^2.$$

MINIO.

§ 801. Sometiendo á la accion de un calor convenientemente moderado el massicot, es decir, el protóxido amarillo pulverulento, obtenido por la acion del aire sobre el plomo á una temperatura poco elevada, se transforma en una materia de color rojo naranjado que constituye el minio. El massicot absorbe una cantidad de oxígeno tanto mayor cuando mas tiempo se haya prolongado la operacion, al mismo tiempo que se hace mas intenso el color rojo. Esta oxidacion se efectúa en hornos de dos altos: en el primero en que la temperatura es mas elevada se verifica la transformacion del plomo en massicot, y este massicot lavado para separar los vestigio de plomo que contiene se pasa al segundo donde á consecuencia de que se fija una nueva cantidad de oxígeno, se convierte en minio.

La composicion del minio varía con la cantidad de oxígeno que se le haya hecho absorver; pero cuando haya absorvido toda la que puede tomar, es decir, cuando la balanza no indique aumento sensible de peso, puede representarse por

$$Pb^3O^4=2PbO,PbO^2.$$

Es como se vé un compuesto de protóxido y de bióxido de plomo: en efecto, si se trata con ácido azótico, el protóxido se disuelve y queda un resíduo que es el bióxido ú óxido color de pulga. Como no atacan al minio el acetato neutro de plomo ni el agua azucarada, nada mas fácil que determinar la proporcion de minio puro contenido en otro del comercio: para ello bastará hacer obrar una disolucion de uno ú otro de estos cuerpos sobre un peso determinado de esta sustancia, apurar su accion, lavarle con agua pura, secarle y determinar por último el peso del resíduo.

M. Fremy ha logrado obtener minio por la via húmeda disolviendo litarjirio en una disolucion concentrada de potasa cáustica y echando en este líquido otra de un plumbato alcalino. Se forma un precipitado amarillo hidratado que por la desecacion á una baja temperatura se transforma en minio anhidro que es de un hermoso color rojo.

Cuando se calcina solo una vez el massicot esponiéndole á la accion del aire, no se verifica su conversion en minio: á cada nueva operacion el producto contiene proporciones crecientes de oxígeno; por consiguiente su valor no es el mismo.

Se distingue en las artes con los nombres de *minio de un fuego, de dos*, etc.

El minio se emplea generalmente en la pintura al óleo y en la fabricacion del cristal.

Reemplazando el litarjirio por carbonato de plomo se obtiene un minio de color mas bajo al que se dá el nombre de *mina naranjada.*

SULFURO DE PLOMO.

§ 802. Se conocen muchas combinaciones del plomo con el azufre: la mas importante es la que lleva el nombre de *sulfuro de plomo* y que los mineralogistas llaman *galena*. Su fórmula PbS corresponde al protóxido de plomo PbO.

Este sulfuro se presenta en la naturaleza en forma de cristales cúbicos dotados de brillo metálico y de color gris azulado.

Puede obtenerse artificialmente este sulfuro fundiendo plomo con azufre: la combinacion se verifica con desprendimiento de calor y luz. Se calcina de nuevo el sulfuro con azufre para obtenerle puro. Calentado hasta el rojo se funde y si la temperatura está suficientemente elevada, se sublima: por el enfriamiento se cuaja en una masa cristalina de aspecto metálico.

Se obtiene por la via húmeda haciendo pasar una corriente de ácido sulfídrico por la disolucion de una sal de plomo: depositándose entonces una sustancia parda que se vuelve negra al reunirse. Si la disolucion contiene una gran proporcion de ácido fosfórico, se deposita en estado de escamitas grises con brillo metálico.

El sulfuro de plomo es muy poco soluble en los ácidos clorídrico y sulfúrico diluidos. Estos ácidos concentrados le descomponen desprendiendo ácido sulfídrico: el segundo dá además ácido sulfuroso. El ácido azoótico débil le transforma enteramente en azoato de plomo separándose azufre. Si el ácido azótico está muy concentrado, todo el azufre pasa al estado de ácido sulfúrico y se obtiene un depósito de sulfato de plomo.

§ 803. El *sub-sulfuro de plomo* que se produce en la metalurgia del plomo y cuya formacion tendremos ocasion de demostrar al tratar esta cuestion se representa por la fórmula:

$$Pb^2S.$$

Hay otros sulfuros de plomo que contienen mayor proporcion de azufre pero son poco conocidos para que hablemos aquí de e los.

CLORURO DE PLOMO.

§ 804. El ácido clorídrico no ataca al plomo sino con mucha lentitud y con el concurso del aire. Se obtiene con mas facilidad tratando el litarjirio ó el protóxido de plomo con ácido clorídrico. Si el ácido está diluido é hirviendo, el cloruro se deposita por el enfriamiento en forma de hermosas agujas satinadas. Cuando se echa un cloruro en la disolucion de una sal de plomo, se obtiene un precipitado blanco, compuesto de cristalitos microscópicos, que no es mas que cloruro de plomo. Por último, esta sal puede obtenerse directamente tratando el plomo metálico por cloro gaseoso.

El cloruro de plomo se funde al calor rojo; á una temperatura mas elevada, se sublima. Calentado en contacto del aire, esparce humos blancos y deja un resíduo de protóxido de plomo. Fundido, dá por enfriamiento una masa incolora, trasluciente que los antiguos químicos llamaban *plomo córneo*.

El cloruro de plomo se combina en muchas proporciones con el protóxido de plomo y forma compuestos que pueden contener hasta siete veces tanto plomo como el cloruro. Se obtienen así oxicloruros teñidos de amarillo que se conocen con los nombres de *amarillo mineral, amarillo de Cassel, amarillo de Turner.*

Segun Turner que fué el primero que dió á conocer estas combinaciones se prepara el compuesto amarillo que lleva su nombre fundiendo 10 partes de protóxido de plomo con 1 de sal amoniaco. La masa fundida y enfriada lentamente forma cristales cúbicos de un amarillo muy hermoso si el óxido empleado es bien puro. Se obtiene tambien poniendo en digestion una parte de sal marina con 7 de cloruro de plomo y añadiendo un poco de agua para reducir la mezcla al estado pastoso. Se abandona á si misma por algun tiempo, se hincha y si se vuelve á tratar el precipitado blanco con agua para quitar la sosa que se ha originado y se calienta bastante para determinar la fusion, pierde su agua de combinacion y toma un hermoso color amarillo. Turner le asigna la fórmula:

$$PbCl+7PbO.$$

YODURO DE PLOMO.

§ 805. El yodo forma con el plomo una combinacion que generalmente se produce cuando quiere reconocerse el plomo ó sus combinaciones cuya reaccion es característica.

Este yoduro se obtiene tratando una disolucion de una sal de plomo con yoduro de potasio: se forma un precipitado amarillo cristalino: si los líquidos se han empleado hirviendo, el yoduro formado se precipita por enfriamiento en fórma de hermosas escamas de color amarillo de oro.

Este cuerpo es muy poco soluble en agua fria; pero lo es mucho mas en el agua hirviendo: 1 parte de yoduro de plomo se disuelve en efecto en 194 de agua hirviendo, mientras que exige 1235 de agua fria.

Segun Boullay, haciendo actúar un esceso de yoduro alcalino sobre yoduro de plomo, se forma un compuesto que contiene 2 equivalentes de yoduro alcalino para 1 de yoduro de plomo.

SULFATO DE PLOMO.

§ 806. El sulfato de plomo existe enteramente formado en la naturaleza, pero es un mineral bastante raro. Se prepara por doble descomposicion echando acido sulfúrico ó la disolucion de un sulfato en la de una sal de plomo. Se forma entonces un precipitado blanco muy pesado, casi enteramente insoluble en agua.

No todos los ácidos ejercen la misma accion sobre el sulfato de plomo: el ácido sulfúrico disuelve muy pequeñas cantidades que abandona cuando se diluye en agua. El ácido clorídrico le descompone produciendo cloruro de plomo que se deposita en escamitas cristalinas: pero si se diluye en agua, el sulfato se regenera.

El calor no tiene accion sobre el sulfato de plomo.

Segun Berthier, el sulfato de plomo se descompone por el carbon. Los productos de la descomposicion varían con la cantidad de carbon y la temperatura empleada: se obtiene sulfuro de plomo, un sub-sulfuro ó plomo metálico.

El cinc y el hierro descomponen el sulfato de plomo puesto en suspension en agua acidulada; se forma plomo metálico y sulfatos de hierro ó de cinc.

El carbonato de sosa le transforma igualmente en carbonato de plomo, ya se opere por la vía seca ó por la húmeda.

El sulfato de plomo se produce accidentalmente en cantidades considerables en las fábricas de telas pintadas cuando se hace reaccionar uno sobre otro el acetato de plomo y el sulfato de alúmina para preparar el acetato de alúmina.

La composicion del sulfato de plomo se espresa por la fórmula:

$$SO^3,PbO.$$

AZOATO DE PLOMO.

§ 807. Esta sal se obtiene disolviendo el plomo metálico, los óxidos ó el carbonato en ácido azótico en esceso. Evaporando la disolucion se depositan cristales octaédricos regulares ya trasparentes, ya blancos, y opacos, pero siempre anhidros. Se disuelve en 7 partes de agua fria y en mucha menor cantidad de agua hirviendo. Es completamente insoluble en alcool. Los cristales decrepitan al fuego y si se eleva la temperatura, se funden y se descomponen en oxígeno y ácido hipo-azoótico, quedando un residuo amarillo de protóxido de plomo. Esta reaccion la hemos utilizado, § 98, para obtener el ácido hipo-azoótico.

Hirviendo una disolucion diluida de azoato con protóxido de plomo en polvo sutil, se obtiene un sub-azoato de plomo, $2PbO,AzO^5+HO$, que se precipita en escamitas delgadas. Esta sal es poco soluble en agua fria.

Hay otro azoato de plomo que contiene mayor cantidad de oxígeno que el anterior; y se obtiene tratando el azoato de plomo por el amoniaco, teniendo cuidado de dejar un esceso de azoato. El precipitado blanco que se forma es soluble en pequeña proporcion en agua pura, é insoluble en la que contenga una sal en disolucion. Calentada esta sal pierde sus tres equivalentes de agua tomando color amarillo, pero recobra su blancura enfriándose. Un grande esceso de amoniaco la descompone produciendo protóxido de plomo hidratado.

La fórmula de este compuesto es:

$$4PbO,AzO^5+3HO.$$

§ 808. Poniendo en digestion láminas delgadas de plomo con una disolucion caliente de azoato del mismo, el líquido toma color amarillento y deposita por enfriamiento cristales de un hermoso color amarillo cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$2PbO,AzO^4+HO.$$

Se descomponen aun en frio por una disolucion de carbonato de potasa resultando azoato y azoito. Segun esto, los cristales amarillos deben considerarsa como una combinacion de azoato y de azoito de protóxido de plomo. La fórmule que representa su composicion debe pues escribirse así:

$$(2PbO,AzO^5+2PbO,AzO^3)+2HO.$$

Si se emplea un esceso de plomo y la digestion se prolonga mas, se obtienen cristales de color de naranja cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$7PbO,AzO^4+3HO.$$

Se descompone como los anteriores en azoato y azoito, con una disolucion de carbonato alcalino.

Finalmente, mediante una ebulicion prolongada con un esceso de plomo metálico se consiguen cristales de color de rosa que son un azoito cuadribásico:

$$AzO^3 4PbO+HO.$$

Suspendiendo esta sal en agua y haciendo pasar por ella una corriente de ácido carbónico, se separa carbonato de plomo y el líquido deja depositar azoito neutro,

$$AzO^3, PbO$$

en forma de prismas amarillos.

FOSFATOS DE PLOMO.

§ 809. Echando gota á gota fosfato de sosa $(2NaO+HO)PhO^5+24HO$, en una disolucion hirviendo de cloruro de plomo se forma un precipitado blanco in-

soluble en agua, pero soluble en ácido azótico. Fundido al soplete, produce una masa amarilla que cristaliza por enfriamiento.

Puede obtenerse otro fosfato de plomo, $3PbO,PhO^5$, echando una disolucion hirviendo de clororo de plomo en otra de bifosfato de sosa; ó bien tratando el fosfato precedente por el amoniaco: se precipita en forma de un polvo blanco insoluble en agua hirviendo. Calentada esta sal al soplete con carbon, se destruye: el óxido en esceso se reduce y el fosfato neutro se funde formando una pasta incolora.

CROMATOS DE PLOMO.

§ 810. El cromato neutro de plomo se encuentra en el reino mineral, y es conocido con el nombre de *plomo rojo*: cristaliza en prismas de color naranjado que molidos producen un polvo amarillo. Se obtiene artificialmente echando una disolucion de acetato neutro de plomo en otra de cromato de potasa neutro: resulta un precipitado amarillo de color mas ó menos subido segun que los líquidos empleados estan mas ó menos neutros. M. Liebig propone un método que consiste en digerir á la temperatura de la ebulicion, sulfato de plomo suspendido en una disolucion de cromato neutro de potasa.

El cromato neutro de plomo es sensiblemente soluble en los ácidos: una mezcla de ácido clorídrico y de alcool le descompone, produciendo éter clorídrico y cloruro de plomo. El cromato de plomo es soluble en la potasa cáustica. Esta sal, designada en el comercio con el nombre de *amarillo de cromo*, se usa en la pintura. Su composicion se representa por la espresion.

$$PbO,CrO^3$$

El cromato bibásico $2PbO,CrO^3$ se prepara por la via seca echando cromato neutro de plomo en pequeñas porciones en nitro en fusion, que está próximo á la temperatura roja. Parte del ácido crómico desaloja el ácido azótico del nitro y la masa se vuelve negra. Se suspende la operacion teniendo cuidado de conservar un esceso de nitro: se decanta el líquido que sobrenada en los cristales y cuando el residuo está completamente frio se trata con la mayor rapidez posible con agua, la cual disuelve el nitrato y cromato neutro de potasa que se han originado.

El cromato de plomo bibásico preparado por este procedimiento presenta el aspecto de un polvo cristalino de color rojo de cinabrio. Se emplea en la pintura y en el estampado de las telas pintadas.

ACETATOS DE PLOMO.

§ 811. El acetato neutro de plomo se propara en grande tratando el litarjirio por ácido ácético y teniendo cuidado de suspender la operacion al momento que el líquido se vuelve neutro, se evapora lentamente y entonces deja depositar cristales neutros de acetato de plomo cuya fórmula es:

$$PbO,C^4H^3O^3+3HO.$$

Cuando quiere obtenerse esta sal perfectamente neutra se opera del modo siguiente. Se ponen pedacitos de plomo en una vasija muy plana que contenga vinagre destilado, teniendo cuidado de que solo una parte del plomo esté bañada por el líquido. El metal esterior se oxida á espensas del aire y cuando se ha quedado enteramente blanco se sumerje á su vez en el ácido. Así se continúa hasta que no disuelva mas óxido. El líquido evaporado deja depositar cristales de acetato de plomo perfectamente neutros.

El acetato neutro de plomo tiene un sabor primero azucarado y despues astringente: es soluble en agua y alcool. La disolucion de esta sal espuesta al aire absorve un poco de ácido carbónico volviéndose ácido el líquido. Calentado á + 57 grados, se funde en su agua de cristalizacion. Espuesto en una corriente de

aire seco se eflorece y puede absorver el ácido carbónico perdiendo ácido acético que se volatiliza. Puesto en el vacío sobre ácido sulfúrico pierde su agua de cristalizacion y se reduce á polvo.

Hirviendo una disolucion de acetato neutro de plomo con litarjirio en la proporcion de 1 parte de este para 2 de acetato, la sal que se origina se deposita en escamitas nacaradas cuando se abandona en un sitio fresco. Esta nueva sal cuya fórmula es:

$$3PbO,2C^4H^3O^3+HO.$$

constituye el acetato sesquibásico de plomo. Si en vez de abandonar el líquido á la cristalizacion se evapora hasta sequedad presenta el aspecto de una masa cristalina. Segun Woehler puede obtenerse el acetato básico de plomo calentando hasta la temperatura de 280° el acetato neutro de plomo anhidro: se desprende ácido carbónico y acetona y el residuo que queda en la vasija es acetato básico de plomo.

Esta sal es muy soluble en agua: su disolucion constituye el *estracto de Saturno* de las boticas.

Añadiendo á la sal precedente una cantidad de óxido de plomo igual á la que ya contiene, se obtiene una sal tribásica, cuya fórmula es:

$$3PbO,C^4H^3O^3+HO,$$

Por último se obtiene una cuarta combinacion que contiene mas óxido de plomo que las anteriores, haciendo hervir la sal precedente ó el acetato neutro con litarjirio en polvo fino hasta que no disuelva mas. La sal que se origina se precipita por enfriamiento bajo la forma de un polvo blanco muy poco soluble en agua.

Esta sal tiene por fórmula:

$$6PbO,C^4H^3O^3.$$

y es un acetato sexbásico.

CARBONATO DE PLOMO.

§ 812. Se encuentra el carbonato de plomo en la naturaleza, en forma de cristales blancos trasparentes, isomorfos con el aragonito y que se conocen con el nombre de *plomo carbonatado*. Se prepara artificialmente haciendo pasar una corriente de ácido carbónico por la disolucion de una sal básica de plomo: está última queda reducida al estado de sal neutra y el esceso de óxido de plomo se precipita en estado de carbonato. Puede tambien obtenerse por doble descomposicion echando un carbonato alcalino en la disolucion de una sal de plomo.

Esta sal se presenta en forma de un polvo blanco insoluble en agua: pierde su ácido carbónico cuando se calcina; hervida con una disolucion de potasa ó de sosa cáustica, deja depositar segun M. Calvert cristalitos cúbicos rojos de óxido de plomo.

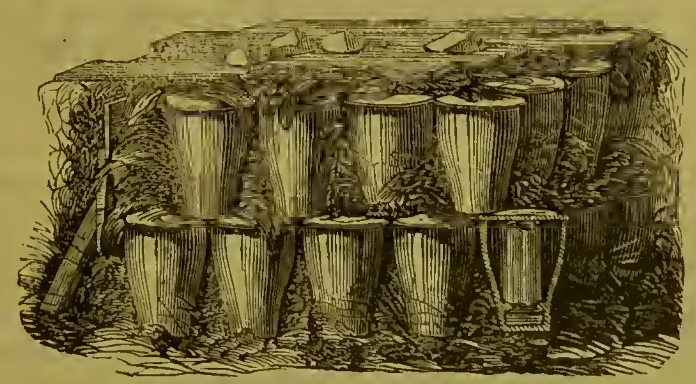
§ 813. Se prepara en grande en el comercio este carbonato de plomo conocido con el nombre de *blanco de plomo, albayalde*. Para ello, se emplean dos procedimientos: uno que se conoce con el nombre de *procedimiento de Clichy* y que consiste en descomponer el acetato básico de plomo por el ácido carbónico y el otro que se inventó en Holanda y lleva por esta razon el nombre de *procedimiento holandés*.

En la preparacion por el procedimiento de Clichy se hace llegar una corriente de ácido carbónico á una disolucion de acetato tribásico de plomo; el ácido carbónico es producido por un fuego de carbon que sirve para calentar la caldera en que se verifica la transformacion del acetato neutro en acetato básico. Este último se descompone, se precipita carbonato de plomo y queda un líquido ligeramente ácido que contiene mucho acetato de plomo y que transformándose de nuevo en acetato básico puede servir para otra operacion. En cuanto al carbonato de plomo, se lava con mucha agua, despues se pone sobre

una meseta de yeso que absorve la mayor parte de este líquido y en seguida se seca á una baja temperatura. El carbonato de plomo es de color blanco de nieve. La reaccion puede espresarse por medio de la ecuacion.

$$C^4H^3O^3,3PbO+2CO^2=2CO^2,PbO+C^4H^3O^3,PbO.$$

En el procedimiento holandés (fig. 75) se arrollan las láminas de plomo de 15



(Figura 75).

centímetros de alto y 60 á 1 metro de largo: teniendo cuidado de dejar entre ellas un intérvalo de 1 á 2 centímetros y se ponen en ollas de gres vidriado que tienen un reborde á distancia de algunos centímetros del fondo para que se apoyen los rollos. Se echa en ellas un poco de vinagre de mala calidad y se colocan una junto á otra entre estiércol de caballo y cubiertas de paja. Bajo la influencia del aire y el calor desarrollado por el estiércol, el plomo se oxida y se transforma gradualmente en sub-acetato de plomo sobre el cual obra el ácido carbónico. Al cabo de unos quince dias, el plomo se halla en parte transformado en carbonato que se desprende golpeando los rollos. La materia desprendida de las hojas queda reducida por trituracion al estado de un polvo fino y se purifica por levigacion. En seguida se seca como en el otro procedimiento.

El albayalde preparado así no es generalmente tan blanco como el que produce el procedimiento de Clichy, sino que contiene siempre una pequeña cantidad de sulfuro de plomo procedente del azufre de la materia orgánica que la tiñe de color gris.

El albayalde se emplea en la pintura al óleo, frecuentemente se mezcla con cierta cantidad de sulfato de plomo ó de carbonatos de cal y barita, pero es muy fácil de reconocer el fraude tratando la sustancia con el ácido azótico débil que disuelve el albayalde y los demas carbonatos y no el sulfato de plomo. Haciendo pasar en seguida por el líquido una corriente de ácido sulfídrico, podrá reconocerse en el líquido filtrado la existencia de la cal ó de la barita.

ALEACIONES.

§ 814. El plomo se combina con la mayor parte de los metales, para formar aleaciones; pero las mas importantes son las que resultan de su combinacion con el estaño y el antimonio.

El plomo forma directamente aleaciones con el potasio y el sodio; y tambien calentando el plomo con los álcalis y carbon ó con flujo negro se pueden obtener dichas aleaciones, las cuales descomponen el agua.

La aleacion de partes iguales de plomo y de estaño constituye la soldadura de hojalateros: en la de plomeros entran dos partes de plomo y una de estaño.

Los estañeros usan otra aleacion que varía segun el uso á que se destina el objeto que fabrican. La que mas comunmente emplean contiene de 12 á 18 por 100 de plomo.

Aleando el plomo, el estaño y el bismuto, resulta una aleacion que se funde á una temperatura inferior á 100°, y que es conocida con el nombre de aleacion de Darcet. Consta de 8 partes de bismuto, 5 de plomo y 3 de estaño. Si á esta aleacion se agrega un poco de mercurio, el producto se funde á una temperatura mucho mas baja.

El plomo y el antimonio pueden formar un gran número de aleaciones, de las que la mas importante sirve para hacer los caractéres de imprenta. Está compuesta de 78 á 80 de plomo y 22 á 20 de antimonio.

ESTRACCION DEL PLOMO.

§ 815. En la naturaleza existen multitud de minerales que contienen plomo pero los dos únicos bastante abundantes para poderse esplotar y que se pueden considerar como las verdaderas minas de este metal, son el carbonato y el sulfuro, designado con el nombre de *galena*. De este es de donde generalmente se estrae todo el plomo que se consume en las artes, empleando al intento uno de dos procedimientos: ó bien por la accion del fuego sobre el sulfuro, ó bien por el *método de reaccion* que se funda en la accion recíproca del óxido y del sulfato sobre el sulfuro.

Estas reacciones pueden representarse por las ecuaciones siguientes:

Primer procedimiento: $PbS+Fe=FeS+Pb$.

2.° id. $PbS+2PbO=3Pb+SO^2$

$PbS+SO^3,PbO=2Pb+2SO^2$

El primer método es aplicable principalmente al mineral en cuya ganga abunda el sílice: porque efectivamente estos minerales se prestan con dificultad al método por reaccion, en razon de que se formaria un silicato que no ejerce accion alguna sobre el sulfuro. La fusion se ejecuta en un horno de tina terminado por un crisol que sale parcialmente fuera del horno. En la parte inferior de este crisol hay un ramal ó reguero que dá salida á los productos líquidos que van á acumularse en un crisol esterior. La reaccion de las materias que se emplean dá orígen á la formacion de plomo metálico y de sub-sulfuros que se designan con el nombre de *mates* y que se trabajan despues.

Si la ganga es poco silícea se prefiere el método por reaccion, para lo cual se tuesta el mineral preparado convenientemente sobre el suelo de un horno de reverbero al calor rojo oscuro; resultan á la vez gas ácido sulfuroso que se pierde en la atmósfera, y óxido y sulfato de plomo que se mezclan con la galena no alterada. Con objeto de facilitar la tostion el operario revuelve sin cesar la masa con un urgon para renovar las superficies; y cuando mediante ciertas señales prácticas conoce que la cantidad de mineral tostado es suficiente, cierra todos los postigos para impedir la entrada del aire y aplica un fuego fuerte. Si el sulfato, el óxido y el sulfuro estuviesen en proporciones convenientes, no se obtendria mas que plomo porqne todo el azufre se desprenderia en estado de ácido sulfuroso. Pero como estas condiciones no son realizables en la práctica, resulta que se obtiene al mismo tiempo que plomo metálico un sub-sulfuro Pb^2S. Este último constituye un mate muy fusible que se somete á su vez al mismo tratamiento para sacar una nueva cantidad de plomo.

§ 816. Como el sulfuro de plomo ó galena contiene frecuentemente cierta proporcion de plata, debe dirijirse el tratamiento del mineral de tal modo que puedan obtenerse separadamente ambos metales.

Despues de haber hecho sufrir al mineral los diferentes tratamientos necesarios para transformarle en plomo metálico, se toma este metal á que se dá el nombre de *plomo de obra* para separar la plata por copelacion. Este procedimiento, como veremos algo despues al tratar de la análisis de las aleaciones de las monedas de plata, está fundado en la propiedad que posée el plomo de oxi-

darse al aire, mientras que no esperimentando la plata ninguna alteracion en estas circunstancias, se concentra cada vez mas en la masa hasta quedar absolutamente sola. Esta copelacion difiere no obstante de la que se ejecuta en los laboratorios de ensayo, en que el litarjirio que se forma por la accion del oxígeno atmosférico, en vez de eliminarse infiltrándose por la copela, se derrama fuera del horno á medida que se produce.

El horno de copelacion no es mas que uno de reverbero cuyo fondo es de figura de un casquete esférico. Este fondo que constituye la copela está hecho con ladrillos refractarios sobre los que se aplican capas sucesivas de una sustancia que debe impedir en lo posible la infiltracion y la accion erosiva del litarjirio, para lo cual se emplea la marga que se comprime fuertemente con un pilon. Una tapadera de palastro que puede manejarse por medio de una polea forma la bóveda del horno.

Despues de fundido el metal se hace llegar al interior del horno por medio de dos fuelles una gran masa de aire que se echa en la superficie del baño al mismo tiempo que se eleva cada vez mas la temperatura: el plomo fundido toma una forma convexa, es decir, que sus bordes se redondean y se separan del fondo de la copela de modo que dejan un espacio vacío en el que viene á parar el litarjirio á medida que se forma. Para evitar que este litarjirio llegue á cubrir la superficie del metal en fusion, y por consiguiente á impedir su contacto con el oxígeno calentado, se le deja correr constantemente, para lo cual basta hacer una escotadura en uno de los puntos del horno hasta el nivel del metal líquido y hacerle descender á medida que disminuya, y el litarjirio corre por la escotadura á un depósito que sirve para recojerle. Se continúa la operacion mientras se forme litarjirio y la plata queda sola en forma de un pan mas ó menos voluminoso.

En el momento en que la operacion está terminada se manifiesta un fenómeno que se llama *el iris*, inmediatamente seguido del *relámpago*. Este fenómeno es debido al enfriamiento repentino que esperimenta la plata cuando despues de privada del plomo, falta de pronto el calor desprendido por la combinacion química. Por otra parte, siendo muy delgada la película de litarjirio presenta los visos irisados de las bolas de jabon y acaba por desaparecer completamente dejando á descubierto la superficie del metal.

Inmediatamente que aparece el relámpago se echa sobre el suelo del horno agua caliente y despues auga fria para separar la torta de plata solidificada. Esta torta que contiene todavía cerca de $^1/_{10}$ de plomo, se conoce con el nombre de *plata de copela*. Para obtenerla en estado de pureza mas perfecto, es preciso someterla á la afinacion.

Esta operacion consiste en una segunda copelacion que se efectúa esta vez en una copela porosa, destinada á absorver los óxidos líquidos procedentes de la oxidacion de los metales estraños que acompañan á la plata. Se activa la combustion por medio de un fuelle que permite inyectar en el horno una gran cantidad de aire. Cuando ya no se forman manchas en la superficie puede considerarse como concluida la afinacion, y entonces contiene la plata á lo mas $^1/_{100}$ de metales estraños.

CARACTÉRES DISTINTIVOS DE LAS SALES DE PLOMO.

§ 817. Las sales de plomo son incoloras cuando están neutras y combinadas con un ácido incoloro: las sales básicas son algo amarillentas. Tienen un sabor azucarado.

Dan con la potasa y la sosa un precipitado blanco de hidrato de protóxido de plomo soluble en un esceso del reactivo.

Los carbonatos alcalinos dan un precipitado blanco de carbonato de plomo.

Los sulfatos solubles forman con las sales de plomo un precipitado blanco de sulfato de plomo insoluble, que es imposible confundir con el sulfato de barita, porque este último no toma color negro con el hidrógeno sulfurado.

El ácido sulfídrico y los sulfidratos alcalinos producen un precipitado negro en todas las disoluciones de las sales de plomo, sean básicas, néutras ó ácidas.

El cianuro amarillo dá un precipitado blanco.

El ácido clorídrico ó los cloruros solubles dan con una disolucion concentrada y caliente de una sal de plomo un precipitado blanco de cloruro de plomo, que se deposita en forma cristalina por el enfriamiento del líquido. Los yoduros obran del mismo modo, solo que el precipitado cristalino que se forma presenta el aspecto de escamitas amarillas de oro.

El cinc, el hierro y el estaño precipitan el plomo de sus disoluciones en estado metálico.

Calentadas al soplete con carbon, las sales de plomo dan un glóbulo de plomo metálico que se reconoce por sus propiedades.

LECCION CUADRAGESIMA-PRIMERA.

COBRE.

Preparacion del cobre en los laboratorios.—Propiedades físicas y químicas de este metal.—Oxidos de cobre.—Oxidulo.—Protóxido.—Bióxido.—Acido cúprico.—Hidruro de cobre.—Azoturo de cobre.—Sulfuros de cobre.—Cloruros de cobre.—Sulfato de cobre.—Azoato de cobre.—Carbonato de cobre.—Arsénico de cobre.—Acetato de cobre.—Aleaciones de cobre.—Latones y bronces.—Principio metalúrgico de la estraccion del cobre.—Caractéres de las sales de cobre.

COBRE.

§ 818. El cobre se encuentra unas veces en estado nativo y cristalizado en cubos ó en octaedros, y otras unido al azufre, al oxígeno, al arsénico, etc.

El cobre es conocido desde la mas remota antigüedad: los antiguos le empleaban para fabricar armas y diversos instrumentos cortantes.

Los griegos y los romanos le llamaban *cyprium* del nombre de la isla de Chipre consagrada á Vénus, de donde le sacaban; nombre que despues se ha convertido en *cuprum*, cobre, que tiene actualmente.

El cobre del comercio no es químicamente puro: contiene casi siempre vestigios de hierro. Para obtenerle puro se sumerje en la disolucion de una sal de cobre una lámina de hierro bien limpia: el cobre se deposita sobre la lámina, se separa del líquido por decantacion y se pone en digestion por algun tiempo con ácido clorídrico que quita los últimos vestigios de hierro. Despues de haberle lavado bien se deseca y se funde en seguida en un crisol con borax, al que se añade un poco de óxido de cobre; por cuyo medio se obtiene un boton de cobre metálico.

Se obtiene tambien perfectamente puro reduciendo el óxido de cobre por el hidrógeno: la reduccion se efectúa á una temperatura inferior al rojo, con lo que el cobre queda en polvo muy dividido.

Resulta mucho mas agregado con un hermoso color rojo y algunas veces cristalizado reduciendo el cloruro por medio del hidrógeno á la temperatura roja.

§ 819. El cobre puro posée un color pardo rojizo claro característico. Adquiere un brillo muy hermoso pulimentándole: es muy maleable pudiendo reducirse á hojas delgadas y estirarse en alambres muy finos. Un hilo de cobre de dos milímetros de diámetro puede sostener sin romperse un peso de 151 quilógramos. Cuando se deja enfriar lentamente el cobre fundido cristaliza en forma de cubos. Su densidad varía entre 8,85 respecto del cobre fundido y 8,95 del forjado y laminado.

El cobre sometido á la accion del aire ó del oxígeno seco á la temperatura ordinaria no esperimenta ninguna modificacion. Si se eleva la temperatura hasta el rojo se cubre primero de una capa de color rojo violáceo muy hermoso, y acaba por transformarse en una materia negra que no es mas que protóxido de cobre anhidro. El aire húmedo le transforma en una materia verdosa, compuesta de hidrato y carbonato de protóxido de cobre y que es un hidrocarbonato. Tal es el fenómeno que se observa en las estátuas de bronce espuestas al aire en los sitios públicos.

El cobre descompone el agua á una temperatura muy elevada con desprendimiento de gas hidrógeno: hervido con ácido clorídrico concentrado se disuelve difícilmente desprendiendo hidrógeno, y la disolucion se opera con mas rapidez haciendo intervenir el oxígeno. Con ácido sulfúrico no se produce nada en frio: en caliente, desprende ácido sulfuroso. El ácido azótico, aun diluido, le ataca; se forma un precipitado de cobre al mismo tiempo que se desprende bióxido de azoe: si la operacion se ejecuta al aire, este gas se transforma en vapores rutilantes.

OXIDULO DE COBRE.

§ 820. El oxídulo de cobre existe enteramente formado en la naturaleza: se encuentra en forma de masas compactas de un hermoso color rojo, ó de cristales octaédricosde color de rubí, si son trasparentes.

Puede obtenerse por medio de diversos procedimientos que vamos á describir sucesivamente. El primer método consiste en calentar á una temperatura muy alta en un crisol de barro una mezcla de óxido negro de cobre y de cobre metálico: disponiéndola en el crisol en capas muy delgadas y alternadas el óxido que se produce entonces se presenta en forma de escamitas trasparentes. Calentando al rojo en un crisol de barro, cloruro de cobre con carbonato de sosa, se obtiene una masa amorfa que tratada por agua para separar el carbonato de sosa en esceso, deja depositar un polvo cristalino rojo de oxidulo de cobre. Por último se obtiene por la via húmeda disolviéndo partes iguales de sulfato de cobre y de azúcar de uva y añadiendo despues á la disolucion potasa caústica hasta que el precipitado que se forme se redisuelva completamente: el líquido sometido á la ebulicion deja bien pronto depositar un polvo rojo cristalino que se recoje sobre un filtro y que se lava repetidas veces con agua destilada. Puede reemplazarse el sulfato de cobre por el acetato, en cuyo caso no es necesario añadir la potasa caústica á la mezcla.

El oxídulo de cobre bien seco no se altera al aire á la temperatura ordinaria: calentado se transforma en protóxido de cobre.

El oxídulo de cobre puede obtenerse en estado hidratado precipitando una disolucion de sub-cloruro de cobre por medio de la potasa: los copos amarillos que se depositan absorven muy rapidamente el oxigeno del aire. Este oxido bajo la influencia de la mayor parte de los ácidos se fracciona en cobre y en protóxido: se disuelve en el amoniaco y dá un liquido incoloro que pasa vivamente al color azul cuando se espone al contacto del aire. La fórmula de este hidrato es:

$$4Cu^2O+HO.$$

El oxídulo de cobre tiñe los fundentes vitreos de color rojo de rubí.

PROTÓXIDO DE COBRE.

§ 821. El protóxido de cobre se obtiene cuando se calienta cobre metálico en contacto del aire: el metal se cubre de una capa negra de óxido y si se desprende este óxido y despues se somete á una nueva calcinacion, se obtiene perfectamente puro. Tambien se prepara descomponiendo por el calor el azoato ó el acetato de cobre: en el primer caso se desprenden vapores rutilantes; si

se emplea el acetato, destila ácido acético y en ambos casos calentando hasta el rojo oscuro el residuo que queda despues de la calcinacion, dará igualmente protóxido de cobre perfetamente puro. Este óxido es negro como el carbon; calentado á una temperatura muy elevada, se funde y adquiere una fractura cristalina. M. Becquerel le ha obtenido cristalizado calentando al rojo una mezcla de 1 parte de protóxido de cobre con 6 de potasa caústica muy pura: la masa enfriada muy lentamente y tratada con agua abandona cristales que tienen brillo metálico fuerte.

Se obtiene un hidrato de protóxido de cobre, echando gota á gota la disolucion de una sal de cobre en la potasa caústica: el precipitado azul agrisado que se forma, se altera rápidamente al aire; calentado en agua hasta la temperatura de la ebulicion pierde su agua de hidratacion y da protóxido anhidro negro. Los ácidos le disuelven facilmente tiñéndose de color azul. El amoniaco tambien le disuelve y la disolucion toma un hermoso color azul violáceo conocido con el nombre de *agua celeste*. Segun Berzelius, la coloracion no es debida mas que á la disolucion en el amoniaco de las sub-sales dobles, y lo demuestra del siguiente modo: si se echa amoniaco sobre protóxido de cobre puro y se tapa rápidamente la vasija que contiene la mezcla, no se disuelven vestigios de óxido y el líquido queda incoloro; pero añadiendo una gota de la disolucion de una sal de amoniaco cualquiera, el líquido tomará inmediatamente un tinte azul muy intenso. El protóxido de cobre hidratado tiene por fórmula.

$$CuO+HO,$$

BIÓXIDO DE COBRE.

§ 822. Este óxido, descubierto por M. Thenard, se obtiene tratando el hidrato de protóxido de cobre por agua oxigenada en esceso hasta que el color azul del protóxido se convierta en amarillo verdoso oscuro: se lava rápidamente con agua destilada y se deseca en el vacio sobre el ácido sulfúrico.

Este óxido es muy poco estable: se descompone espontáneamente cuando está húmedo: el calor y los ácidos le destruyen: echado sobre las ascuas se descompone produciendo una pequeña detonacion y dando cobre metálico.

§ 823. Existe tambien una cuarta combinacion que se obtiene calentando al rojo una mezcla de cobre muy dividido y de nitro: pero este compuesto designado con el nombre de *ácido cúprico* es tan instable, que hasta ahora no se ha podido estudiar.

HIDRURO DE COBRE.

§ 824. M. Wurtz ha demostrado la existencia de un hidruro de cobre que se obtiene del modo siguiente: se trata por ácido sulfúrico una disolucion de 1 parte de hipofosfito de barita en agua: despues de haber separado el sulfato de barita se añade 0 gr., 8 de sulfato de cobre en disolucion concentrada. La mezcla calentada á una temperatura que no debe esceder de 70° toma primero un tinte verde y deja depositar copos amarillos que adquieren bien pronto el color pardo. La operacion se suspende cuando empiezan á aparecer burbujas gaseosas. El precipitado se lava con agua cargada de ácido carbónico, se recoje sobre un filtro y se deseca entre papeles de estraza.

El hidruro de cobre es un polvo de color pardo oscuro semejante al quermes. Espuesto al aire se descompone y lo mismo sucede en contacto del cloro y del ácido clorídrico.

M. Wurtz le asigna la fórmula:

$$Cu^2H.$$

cuya composicion corresponde al oxídulo Cu^2O.

AZOTURO DE COBRE.

§ 825. Este azoturo se obtiene haciendo pasar una corriente de gas amoniaco seco sobre protóxido de cobre á la temperatura de 265° : el protóxido se transforma en azoturo pasando primero al estado de oxídulo y desprende agua y azoe.

Preparado así el azoturo de cobre, rara vez es puro, dure lo que quiera la operacion: contiene siempre un poco de protóxido que se separa hirviéndole con amoniaco. Presenta el aspecto de un polvo pardo que tira á verde aceituna y que se vuelve amarillo bruñéndole. Calentado en un tubo de vidrio hasta una temperatura próxima al rojo, se descompone produciendo una ligera detonacion y formándose oxídulo de cobre y cobre metálico. Tratado por ácido clorídrico se descompone produciendo cloruro de cobre y cloridrato de amoniaco.

Su composicion se espresa por la fórmula:

$$Cu^6Az$$

SULFUROS DE COBRE.

§ 826. El azufre forma con el cobre dos combinaciones: el sulfuro Cu^2S y el sulfuro CuS, que corresponden al oxídulo y al protóxido.

El sulfuro Cu^2S se forma cuando se funden juntos azufre y limadura de cobre. El metal arde con viva incandescencia produciendo una masa negra agrisada con brillo metálico. Este sulfuro se funde á una temperatura mas baja que el cobre metálico.

Triturando en un mortero una mezcla de 1 parte de azufre y 2 de cobre procedente de la reduccion del óxido por el hidrógeno á una baja temperatura, la combinacion se efectúa algunas veces con tal produccion de calor que la masa se vuelve roja.

En la naturaleza se halla algunas veces este sulfuro puro ó combinado con el de hierro, constituyendo en este último caso el mineral conocido con el nombre de *pirita de cobre, cobre abigarrado.*

Se obtiene el sulfuro de cobre CuS, tratando una sal de protóxido de cobre con hidrógeno sulfurado, lavando rápidamente el precipitado negro con agua cargada de ácido sulfídrico y secándole despues. Este sulfuro sometido á la accion del calor se descompone en azufre y en sulfuro Cu^2S.

CLORUROS DE COBRE.

§ 827. El cloro forma con el cobre dos combinaciones que lo mismo que las producidas por el azufre corresponden al oxídulo y al protóxido.

El cloruro de cobre Cu^2Cl, se produce añadiendo al cloruro CuCl un poco de ácido clorídrico y poniéndole en contacto con cobre resguardado del aire: el agua echada en el líquido ácido determina un depósito de cristales granujientos, blancos, tetraédricos, de cloruro Cu^2Cl. Tambien se forma cuando se calienta fuertemente cloruro CuCl, en cuyo caso se desprende cloro y queda un resíduo pardo que es el cloruro de cobre Cu^2Cl.

Este cloruro es muy poco soluble en agua: el ácido clorídrico concentrado le disuelve dando un líquido pardo sobre el cual reacciona el agua produciendo un precipitado blanco muy pesado: se disuelve en el amoniaco: la disolucion incolora espuesta al aire no tarda en adquirir un color azul muy intenso. Esta propiedad de la disolucion amoniacal se aprovecha en la análisis eudiométrica para la absorcion del oxígeno.

§ 829. El *cloruro de cobre* CuCl, se obtiene disolviendo el cobre en agua regia ó el óxido en ácido clorídrico: la disolucion verde evaporada deja deposi-

tar cristales del mismo color en forma de agujas delgadas. Su composicion se representa por la fórmula:

$$CuCl+2HO.$$

Esta sal es muy soluble en alcool. Sometida á la accion del calor se funde en su agua de cristalizacion y dá una masa pardusca que recobra su color primitivo esponiéndola al aire húmedo. La disolucion alcoólica dá una llama de hermoso color verde.

SULFATO DE COBRE.

§ 830. El sulfato de cobre se obtiene tratando el cobre metálico puro con ácido sulfúrico concentrado. Se desprende ácido sulfuroso, y el sulfato de cobre se deposita durante la reaccion en forma de cristalitos ligeramente teñidos de verde. Estos cristales contienen 1 equivalente de agua. Tratándolos con agua se disuelven en ella produciendo un hermoso color azul: la disolucion saturada é hirviendo deja depositar por enfriamiento cristales azules que contienen 5 equivalentes de agua, los cuales se eflorecen al aire: calentados pierden su agua de cristalizacion y se transforman en una masa salina blanca. A una temperatura mas elevada se desprende el ácido sulfúrico. El sulfato de cobre se conoce en el comercio con el nombre de *vitriolo azul.*

Esta sal se emplea en gran cantidad en la tintoreria. Así en el comercio se prepara por un procedimiento mucho mas económico que vamos á describir en pocas palabras. Se calienta al rojo oscuro en un horno de reverbero el cobre viejo en láminas delgadas procedente de los forros de los buques, y cuando tiene esta temperatura se tapan todas las salidas del horno y se echa azufre. El sulfuro obtenido de esta manera se calienta en seguida al rojo en el mismo horno restableciendo las corrientes de aire y se forma sub-sulfato de cobre. Las placas se lixivian con agua que contenga un poco de ácido sulfúrico para quitar el sulfato de cobre que se adhiera á su superficie, y se someten á una nueva operacion hasta que todo el cobre se transforme. El mismo líquido sirve para disolver una nueva cantidad de sulfato, y cuando está suficientemente concentrado se somete á la evaporacion, dejando depositar por enfriamiento hermosos cristales de sulfato neutro de cobre.

Poniendo en digestion el sulfato néutro de cobre con cierta cantidad de hidrato de protóxido de cobre, dá un precipitado verde que es un sub-sulfato de cobre. Esta sal tiene por fórmula:

$$SO^3,CuO,HO+2(CuO,HO).$$

Tambien se conoce un sulfato tribásico cuya fórmula es:

$$CuO,SO^3+3CuO.$$

El sulfato de cobre forma con la potasa, el amoniaco y otros óxidos metálicos sales dobles perfectamente cristalizadas.

Disolviendo en caliente sulfato de cobre en amoniaco, se depositan por enfriamiento cristales de un azul oscuro, cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$SO^3,CuO+2AzH^3+HO.$$

El sulfato de cobre forma con los sulfatos alcalinos sales dobles fácilmente cristalizables.

AZOATO DE COBRE.

§ 831. El procedimiento mas sencillo para obtener el azoato de cobre consiste en tratar el metal con ácido azótico. Se obtiene asi un licor azul, que sometido á la evaporacion deja depositar hermosos cristales, cuya cantidad de agua varía entre 3 y 6 equivalentes, segun la temperatura á que sean producidos.

El azoato de cobre se emplea en la preparacion del protóxido de cobre; ya

hemos visto, § 821, que sometiéndole á la calcinacion al rojo oscuro deja un residuo negro de óxido.

CARBONATO DE COBRE.

§ 832. Se encuentra en la naturaleza en Chessy, cerca de Lyon un hidrocarbonato de cobre, cuya composicion se representa por:

$$2CuO,CO^2+CuO,HO.$$

Este carbonato es de un hermoso color azul intenso; reducido á polvo toma color azul celeste que se conoce con el nombre de *azul mineral*, *azul de montaña ó cenizas azules naturales*. Generalmente se emplea en el azulado del papel.

El compuesto CuO,CO^2+CuO,HO se obtiene tratando á un calor suave una sal de cobre con un carbonato alcalino: se desprende ácido carbónico y se precipitan cristalitos verdes que se lavan con agua hirviendo y despues se secan. Tambien existe en la naturaleza un hidrocarbonato idéntico en su composicion al anterior. Este último, que se designa con el nombre de *malaquita* se presenta algunas veces en forma de prismas romboidales verdes. Esta malaquita se halla generalmente en masas compactas que algunas veces tienen un volúmen considerable; en este caso se emplean para fabricar objetos de adorno que tienen gran valor cuando son de cierto tamaño : es susceptible de adquirir muy buen pulimento.

ARSENITO DE COBRE.

§ 833. El arsenito de cobre se obtiene calentando una mezcla de carbonato de cobre, agua y ácido arsenioso: el líquido deja depositar una sal verde amarillenta que contiene un esceso de ácido. Se obtiene directamente haciendo una disolucion de 3 partes de carbonato de sosa y 1 de ácido arsenioso en 14 de agua: y esta disolucion se hecha poco á poco en otra de 3 partes de sulfato de cobre en 40 de agua, con lo que resulta un hermoso precipitado verde, cuyo color es tanto mas intenso cuanta mayor sea la cantidad de base que contenga. Se lava con agua caliente y despues de dejarle escurrir se seca á una temperatura suave. Se emplea en la pintura al aguada y al óleo.

ACETATOS DE COBRE.

§ 834. El acetato neutro de cobre se obtiene disolviendo el protóxido de cobre hidratado en ácido acético: el líquido evaporado hasta que cristalice, deja depositar cristales de un color verde oscuro que se eflorecen al aire y cuya fórmula es:

$$CuO,C^4H^3O^3+HO.$$

Son solubles en 5 partes de agua hirviendo, muy poco solubles en alcool. Esta sal se conoce en el comercio con el nombre de *cristales de Vénus*. Segun Woehler, cuando se disuelve la sal anterior á un calor suave, hasta que se sature en agua ligeramente acidulada con ácido acético, y se abandona el líquido en un paraje fresco; los cristales que se depositan tienen la forma de gruesos romboedros azules y su fórmula es:

$$CuO,C^4H^3O^3+5HO.$$

Calentado en contacto del aire el acetato de cobre, arde con una hermosa llama verde.

Segun Chaptal, en el mediodia de Francia se prepara un acetato bibásico que se conoce mas generalmente con el nombre de *cardenillo*, sometiendo á la accion oxidante del aire placas de cobre mojadas con vinagre, ó mejor con orujo de uvas en fermentacion. En este último caso se ponen el cobre y el orujo por capas alternativas en vasijas de gres: al cabo de tres semanas está bastante adelantada la operacion y se apartan las placas para esponerlas á la accion

oxidante del aire mojándolas de cuando en cuando. De este modo se obtiene una materia azulada verdosa que es el cardenillo. Su fórmula es:

$$CuO,C^4H^3O^3+CuO,HO+5HO.$$

Tratando el cardenillo con agua y abandonando á una evaporacion espontánea el líquido que resulta, los cristales que se depositan sobre las paredes de la vasija se representan por al fórmula:

$$3CuO,C^4H^3O^3.$$

El agua retiene en disolucion una mezcla de acetato neutro y de acetato sesquibásico.

En el comercio se halla una sal doble formada de arsenito y de acetato de cobre; tiene un color verde muy hermoso y se emplea en la pintura. Se prepara disolviendo cardenillo en una caldera de cobre, de modo que forme una papilla clara, y despues de pasarla por un tamiz para separar las materias estrañas, se echa poco á poco en una disolucion hirviendo de 8 á 9 partes de ácido arsenioso en 100 de agua: debe cuidarse de sostener la ebulicion hasta que el líquido se vuelva incoloro y claro. El precipitado verde que se forma se lava y despues se seca con precaucion. La composicion de esta sal se representa por la fórmula:

$$CuO,C^4H^3O^3+3(2CuO,AsO^3).$$

ALEACIONES.

§ 835. El cobre forma con ciertos metales aleaciones que tienen gran importancia en las artes y en la economia doméstica. Siendo las mas interesantes las que forma con el cinc y el estaño, nos estenderemos algun tanto sobre su fabricacion y sus aplicaciones.

ALEACIONES DE COBRE Y DE CINC.

§ 836. El cinc se une fácilmente al cobre en muchas proporciones y produce aleaciones que en las artes se conocen con el nombre de *laton*. La mas comun es la que contiene $^2/_3$ de cobre y $^1/_3$ de cinc. Se prepara fundiendo una mezcla de cobre en granalla y de cinc partido en pedacitos; para lo cual se ponen en crisoles de barro 2 partes de cobre y una de cinc y se colocan unos al lado de otros en un horno convenientemente construido para conducir la temperatura como se quiera. Cuando es completa la fusion de la mezcla se vácia la aleacion en moldes. El laton obtenido asi no es susceptible de toda aplicacion; en efecto, cuando no contiene mas que cobre y cinc, embota la lima, y con dificultad puede trabajarse á torno. Se consigue trabajarle mas facilmente añadiéndole una pequeña cantidad de plomo y de estaño. Tambien se preparan otras aleaciones conocidas con el nombre de *similor*, *crisocalco y tombac*, en las que entra el cobre en proporciones mayores ó menores. Estas aleaciones tienen un color muy hermoso semejante al del oro.

La aleacion de los hermanos Keller, que ha servido para vaciar las estátuas del parque de Versalles, presenta la composicion siguiente:

Cobre	91
Cinc.	6
Estaño.	2
Plomo	1
	100

Una mezcla de 16 partes de cobre, de una de cinc y 7 de platino da un laton que se emplea ventajosamente para adornos, en razon de la gran semejanza que tiene con el oro. Esta aleacion es muy maleable: el ácido azótico no la ataca á la temperatura ordinaria.

Las aleaciones de cobre y de cinc que contienen un metal volátil, se alteran profundamente cuando se calientan á una temperatura elevada.

ALEACIONES DE COBRE Y ESTAÑO.

§ 837. Las aleaciones de cobre y estaño son muy numerosas, difieren bastante entre sí por su aspecto y propiedades físicas. Antes que se conociese el acero, los antiguos empleaban estas aleaciones para la fabricacion de sus armas.

La mezcla de los dos metales se efectúa con mucha dificultad, aunque el estaño no sea tan volátil como el cinc, pero como su densidad y su punto de fusion difieren notablemente de la densidad y del punto de fusion del cobre, se deduce que ambos metales tienen una gran tendencia á desunirse. En efecto, abandonándolos á un enfriamiento lento, la mayor parte del estaño se separa por liquidacion, resultado facil de demostrar cuando se rompe la costra fungosa que se forma en la fundicion de los cañones y que tiene una fractura mas blanca percibiéndose en ella el estaño. En efecto, estas costras contienen 20 á 22 por 100 de estaño cuando la aleacion normal no contiene mas que 10.

Por esta razon, encima de la boca de los cañones se deja una prolongacion bastante larga de la pieza á que se dá el nombre de rebaba. Esta parte tiene por objeto no solo ejercer una presion hidrostática considerable, sino tambien compensar la contraccion que esperimenta el metal por enfriamiento y por la pérdida de las materias que se separan por efecto de la liquidacion.

Las aleaciones de cobre y estaño se conocen con los nombres de *bronce, metal de cañones, metal de campanas, metal de espejos de telescopio,* etc. La composicion de estas aleaciones es la que espresa la tabla siguiente:

	COBRE.	ESTAÑO.	CINC.
Bronce de cañones	90	10	»
Metal de campanas. . . .	78,00	22,00	»
Metal de címbalos y tan-tanes.	80,00	20,00	»
Metal de espejos de telescopio.	67,00	33,00	»
Bronce de medallas. . . .	95,00	5,00	algunas milésimas.

La aleacion que en el dia se emplea en Francia para la fabricacion de la moneda de vellon contiene:

Cobre	95
Estaño.	4
Cinc.	1
	100

Estas aleaciones presentan una propiedad muy curiosa precisamente inversa de la del acero. En efecto, son duras y quebradizas cuando se enfrian lentamente; por el contrario, enfriadas por inmersion en agua fria se vuelven muy maleables. Se vé pues, que el efecto del templado es enteramente opuesto al que ejerce sobre el acero. Gracias á esta propiedad, descubierta por M. d' Arcet, se han podido fabricar tan-tanes exactamente semejantes á los que se traen de China y de la India.

ESTRACCION DEL COBRE.

§ 838. El cobre se encuentra en la naturaleza:

1.° En estado nativo.
2.° En estado de oxídulo.
3.° En estado de carbonato de protóxido.
4.° En estado de sulfuro simple.

5.º En estado de piritas, compuestas de sulfuro de cobre y de sulfuro de hierro, que contengan además algunas veces sulfuros de plomo, de antimonio y de plata.

El cobre nativo es muy raro para que pueda tratarse de esplotar.

El oxídulo y el carbonato que forman en ciertas localidades masas considerables, especialmente en el Perú, en Chile y en los montes Ourales, constituyen un mineral muy precioso, cuyo tratamiento metalúrjico es de los mas sencillos. Basta en efecto, fundirle con carbon en hornos de cuba para obtener cobre bruto que se desembaraza fácilmente de los productos estraños por la operacion del afinado.

El tratamiento del sulfuro simple no presenta ninguna dificultad: basta tostarle; operacion que se hace con objeto de transformar el azufre en ácido sulfuroso y reducir el cobre al estado de óxido. Reduciendo este último por el carbon bajo la influencia de una alta temperatura como en el procedimiento anterior, se aisla fácilmente el metal.

Las piritas de cobre exijen un tratamiento mucho mas complicado. El objeto de la operacion es eliminar sucesivamente el azufre y el hierro, y separar el cobre puro. Para este efecto se fundan en las operaciones siguientes: la afinidad del cobre para con el azufre es superior á la del hierro, pero por otra parte, la afinidad del hierro para con el oxígeno es superior á la del cobre, especialmente en presencia de las materias silíceas. Si se tuesta la pirita, sus tres elementos cobre, hierro y azufre, se unen en parte al oxígeno atmosférico y se obtiene ácido sulfuroso que se desprende en estado gaseoso y óxidos de hierro y de cobre. Añadiendo al producto de esta tostion materias silíceas y sometiendo esta mezcla á la accion de una temperatura muy elevada, el óxido de cobre que se ha formado reaccionando sobre la porcion del sulfuro de hierro que no ha sido atacado regenerará el sulfuro de cobre, produciendo una cantidad proporcional de óxido de hierro que se unirá lo mismo que el que proviene de la tostion á la sílice. Se forma de este modo una escoria que contiene la mayor parte del hierro de la pirita, y al mismo tiempo un sulfuro con la totalidad del cobre y proporciones mucho menores de azufre y de hierro. A este producto se dá el nombre de *mate cobrizo*, y constituye por lo tanto un verdadero mineral mas rico en cobre que el primitivo; despues se tuesta, se funde con escorias ricas en sílice, y de este modo se obtiene una nueva escoria que contiene una porcion del hierro del primer mate y otro segundo mate cobrizo mas rico en cobre que el primero. Se repiten sucesivamente estas tostiones y fundiciones, hasta que finalmente se obtiene cobre impuro á que se dá el nombre de *cobre negro*.

Este último que contiene cerca de 94 á 95 por 100 de cobre, se somete á la operacion del afinado en un hornillito compuesto de un crisol hemisférico, cuyas paredes interiores están cubiertas de una brasca formada de arcilla y de carbon. Cuando el cobre negro está en plena fusion se echa aire en su superficie por medio de un fuelle, y las escorias caen por un agujero mientras dura la operacion. Se desprende ácido sulfuroso, acompañado alguuas veces de vapores blancos de óxido de antimonio: las primeras escorias presentan un color verdoso debido á la presencia del hierro, las siguientes están teñidas de color rojo intenso y son muy ricas en óxido de cobre. Cuando el obrero reconoce que ha terminado la afinaciou deja de soplar, echa agua en la superficie del baño y con un urgon quita las escorias que sobrenadan en el metal, y cuando la superficie de este está bien limpia echa una pequeña cantidad de agua que solidifica un disco de cobre que quita, y repite varias veces esta maniobra hasta separar completamente el metal. Asi se obtienen discos de aspecto ampolloso que presentan un color rojo violáceo muy hermoso conocido en el comercio con el nombre de *rosetas*.

Este cobre que retiene en disolucion oxídulo, tiene muy poca maleabilidad y se conduce como los metales que estan empapados en su óxido. Para restituir-

le esta maleabilidad y hacerle que sea mas á propósito para los diversos usos á que se destina, es preciso someterle á una nueva operacion que exige mucha práctica de parte del obrero. Esta operacion se ejecuta en talleres especiales. Se vuelven á fundir las rosetas en un hornillo, despues, cuando el metal se ha vuelto líquido, se cubre con carbon menudo; de este modo el oxídulo se reduce progresivamente y el metal adquiere maleabilidad al mismo tiempo. Se agita varias veces el cobre en fusion con urgones de leña verde: la materia orgánica al carbonizarse deja desprender gases formados de hidrógeno y de carbono que atravesando la masa reducen el óxido de cobre, agitando enteramente el líquido y mezclando íntimamente todas sus partes. Es preciso obrar con grandes precauciones sin lo cual el metal se carburaria y se volveria quebradizo. Para apreciar el momento exacto en que ha terminado la afinacion, el obrero sumerje una varilla de hierro en el baño y saca un poco como prueba sometiéndolo á la accion del martillo. Cuando el metal presenta las cualidades convenientes, suspende la operacion. Entonces se vácia en moldes que le dan las formas que exige el comercio.

Cuando el mineral de cobre es argentífero, el cobre negro obtenido contiene la plata que hay en él y puede sacarse por un procedimiento muy sencillo que se designa con el nombre de *licuacion*. Este método consiste en combinar el cobre argentífero con una cantidad conveniente de plomo y en enfriar bruscamente la aleacion en forma de disco: de esta manera los metales quedan íntimamente mezclados. Si ahora se vuelve á calentar progresivamente la aleacion sólida ó se deja enfriar lentamente la que está fundida: ambos metales se separan, el plomo se vierte arrastrando consigo la totalidad de la plata mientras que queda una carcasa de cobre que se somete al resudado y se afina en seguida. En cuanto al plomo, se somete á la copelacion para separar la plata.

CARACTÉRES DISTINTIVOS DE LAS SALES DE COBRE.

§ 839. Las disoluciones de las sales de protóxido de cobre son azules; las de los oxídulos son incoloras y pasan al color azul por su esposicion al aire: dan con los reactivos los caractéres siguientes:

En las sales de oxídulo, la potasa y la sosa dan un precipitado amarillo naranjado: con las sales de protóxido el precipitado presenta un color azul agrisado que pasa al pardo hirviendo el líquido. Cuando la disolucion de potasa está muy concentrada, el precipitado azul se disuelve en un esceso del reactivo y dá un líquido teñido de color azul.

Con las sales de oxídulo, el amoniaco dá un precipitado amarillo naranjado que se disuelve en un esceso del reactivo produciendo un líquido incoloro que toma color azul prontamente por su esposicion al aire. En las sales de protóxido el amoniaco dá un precipitado que un esceso de reactivo redisuelve, resultando un íquido azul violáceo muy hermoso.

En las sales de oxídulo ó de protóxido, el ácido sulfídrico y los hidrosulfatos dán precipitados negros insolubles en un esceso de reactivo.

En las sales de protóxido, el prusiato amarillo dá un precipitado pardo de castaña enteramente característico.

En cuanto al precipitado que se produce en los líquidos muy diluidos toma un viso purpúreo. Por medio de este reactivo se puede demostrar la presencia de cantidades muy pequeñas de cobre aun en los líquidos muy diluidos.

El hierro y el cinc precipitan el cobre en estado metálico de una disolucion de una sal de protóxido.

Al soplete, las sales de cobre dán en la llama interior con el carbonato de sosa y el carbon, granos de cobre metálico. Con el borax dán una perla verde en la llama esterior y roja en la interior.

LECCION CUADRAGÉSIMA SEGUNDA.

MERCURIO.

Propiedades generales del mercurio.—Purificacion.—Oxidos de mercurio.—Oxídulo.—Protóxido.—Sulfuros de mercurio.—Cloruros, calomelano, sublimado corrosivo.—Bromuros y yoduros de mercurio.—Cianuro de mercurio.—Azoturo de mercurio.—Sales de oxídulo de mercurio.—Sulfatos.—Azoatos.—Sales de protóxido de mercurio.—Sulfatos.—Azoatos.—Cromato.—Fulminato.—Amalgamas.—Amalgama de estaño, azogado de los espejos.—Caractéres de las sales de oxídulo y de protóxido de mercurio.—Estraccion del mercurio.

MERCURIO.

§ 840. El mercurio se encuentra en la naturaleza en estado libre: algunas veces existe en el de cloruro, pero mas generalmente se halla en el de sulfuro que conocen los mineralogistas con el nombre de *cinabrio*.

Tal como existe en el comercio, el mercurio es casi puro; no contiene mas que algunos metales estraños de los que se le separa por destilacion ó poniéndole en digestion con ácido azótico diluido.

La destilacion se efectúa del siguiente modo. Si se van á destilar pequeñas cantidades de mercurio, se introduce este metal en una retortita de vidrio á cuyo cuello se adapta una manga de lienzo que se sumerje en un barreño de agua: el metal convenientemente calentado se volatiliza y se condensa completamente en el fondo del barreño. Por el contrario, si se quieren destilar cantidades de mercurio algo notables, se toma una de las botellas de hierro forjado que sirven para transportar el mercurio, se adapta á su boca un cañon de fusil encorvado que se fija por medio de una rosca y á la otra estremidad del cañon se ata un lienzo arrollado dos ó tres veces sobre sí mismo formando manga, que se sumerje en parte en un barreño lleno de agua. Mediada la botella de mercurio se eleva la temperatura hasta que el metal destile y se tiene cuidado de que caiga al mismo tiempo un chorro de agua fria sobre la manga para que se condense mejor el vapor mercurial.

La destilacion se verifica casi siempre á saltos, por lo que parte del metal puede ser arrojado al recipiente; asi el mercurio destilado no es suficientemente puro: por otra parte los vestigios de metales que acompañan al mercurio pueden ser arrastrados por la destilacion, viniéndose á agregar esta causa de impuridad á la primera. Para obtener el mercurio puro es necesario entonces emplear un procedimiento muy sencillo que consiste en tratarle con ácido azótico.

Para este efecto se calienta el metal con el ácido á una temperatura de 50 á 60 grados poco mas ó menos, teniendo cuidado de agitarle constantemente á

fin de poner sucesivamente todas sus partes en contacto con el ácido, y bien pronto se forma una costra cristalina que cubre la superficie del mercurio. Estos cristales que consisten principalmente en azoato de mercurio contienen ademas las sales formadas por metales estraños: basta pues para purificar el mercurio, separarle de la costra cristalina y lavarle varias veces con agua. Si no queda suficientemente puro en esta primera operacion puede repetirse cuantas veces sea necesaria.

El ácido clorídrico, el bicloruro de mercurio y el percloruro de hierro ejercen la misma accion que el ácido azótico.

El mercurio suele estar simplemente manchado de pequeñas cantidades de óxido: basta agitarle muchas veces con ácido sulfúrico de modo que se divida en lo posible. Al cabo de algunos dias de contacto se le quita el ácido y despues se lava con gran cantidad de agua.

§ 841. Cuando está puro, el mercurio es un metal líquido á la temperatura ordinaria: á —40°, se solidifica formando una masa blanca semejante á la plata, muy maleable y que puede, como el plomo, aplastarse por la accion del martillo: su fractura es cristalina, y sus cristales presentan la forma de octaedros regulares. Este metal conduce muy bien el calor y la electricidad.

Segun M. Regnault, la densidad del mercurio á la temperatura de 0° es 13,59; cuando está sólido es de 14,4: hierve á 350° y la densidad de su vapor es 6,976. Aunque el punto de ebulicion del mercurio sea muy elevado, desprende, sin embargo, vapores á temperaturas mucho mas bajas. En efecto, si se introduce mercurio en un frasco, cuya temperatura se mantenga entre 20 y 25° y dentro del cual se suspenda una lámina de oro, se observa que este metal se cubre de una capa de amalgama: á la temperatura de 0° la tension del vapor es mucho menos fuerte y se observa que si la hoja de oro, puesta en las mismas condiciones que anteriormente hemos dicho, se cubre tambien de amalgama, es solo en la parte inferior que está muy próxima al mercurio. El vapor mercurial no parece por lo tanto obedecer á la ley de difusion de los gases. Calentando una mezcla de mercurio y agua hasta la temperatura de la ebulicion, el vapor que pasa á la destilacion arrastra bastante cantidad de mercurio.

Agitando una pequeña cantidad de mercurio puro sobre un plato de porcelana, se divide en multitud de globulitos redondeados; pero por pequeña que sea la cantidad de metales estraños que contenga, se adhiere al plato y tiende á prolongarse tomando el aspecto de lágrimas; entonces se dice que *forma cola.*

Agitado con ciertas disoluciones metálicas, el mercurio se divide en una infinidad de globulitos que se reunen con dificultad.

El oxígeno, á la temperatura ordinaria, obra á la larga sobre el mercurio y le transforma en óxido: á la temperatura de la ebulicion la transformacion se verifica con mas rapidez, y entonces se convierte en óxido rojo. El cloro ataca del mismo modo el mercurio en frio: la alteracion es mas rápida á la temperatura de la ebulicion, ardiendo entonces el mercurio con verdadera llama. Los ácidos clorídrico concentrado y sulfúrico diluido no tienen accion sensible; el ácido sulfúrico concentrado se descompone en caliente en ácido sulfuroso al mismo tiempo que se forma sulfato de mercurio. Nosotros hemos aprovechado esta reaccion (§ 166), para la preparacion del ácido sulfuroso. El ácido azótico le ataca aun en frio.

OXÍDULO DE MERCURIO.

§ 842. Este oxídulo se obtiene echando gota á gota en la potasa cáustica una disolucion recien preparada de azoato de oxídulo de mercurio hasta que el líquido que sobrenada tenga una reaccion ácida: se forma un precipitado verde negruzco intenso que se lava con agua tibia y se deseca á un calor suave. Tambien se obtiene reemplazando la potasa cáustica por una disolucion de una

parte de amoniaco y 12 de alcool. El oxídulo obtenido por estos dos procedimientos es puro, solo que el preparado con la potasa es negro verdoso, mientras que el otro es de un negro muy puro.

Este óxido es muy instable y no puede conservarse sino resguardado de la luz: cuando se espone á la irradiacion solar ó á una temperatura de 100°, se descompone rápidamente en protóxido de mercurio y en mercurio metálico. Tambien se descompone espontáneamente á la temperatura ordinaria y á la luz difusa. La composicion de este óxido se espresa por la fórmula:

$$Hg^2O.$$

PROTÓXIDO DE MERCURIO.

§ 843. Se obtiene sometiendo el mercurio á una temperatura elevada á la accion del aire atmosférico, como lo hemos demostrado al dar cuenta de la esperiencia de Lavoissier sobre la constitucion del aire atmosférico (§ 77). Este procedimiento da protóxido de mercurio muy puro, pero no se obtiene mas que en muy pequeña cantidad. Se prefiere prepararle descomponiendo el azoato de protóxido de mercurio á un calor moderado en un crisol de barro, hasta que no desprenda mas vapores nitrosos. Puede obtenerse tambien descomponiendo por la potasa ó la sosa en esceso una disolucion de azoato ó de protocloruro de mercurio. Preparado por la accion directa del aire tiene el aspecto de ladrillo molido. El que se obtiene por la descomposicion del azoato presenta el aspecto de un polvo rojo; por el contrario, el que se forma por precipitacion es amarillo naranjado. En ambos casos es anhidro; pero difiere, sin embargo, por algunas propiedades. En efecto, al óxido amarillo obtenido por precipitacion le ataca mas fácilmente el cloro: el ácido oxálico le disuelve instantáneamente aun en frio, mientras que el óxido rojo no se disuelve en caliente sino con mucha dificultad. Tratado con una disolucion alcoólica de proto-cloruro de mercurio se convierte en oxicloruro negro cuando se calienta ligeramente: el óxido rojo no cambia de aspecto en esta circunstancia.

Calentado en contacto del aire el protóxido de mercurio se descompone en oxígeno y en mercurio metálico.

El protóxido de mercurio se combina con el amoniaco: el compuesto que resulta de este contacto hace el papel de una base bastante enérgica, susceptible de unirse con los ácidos y neutralizarlos completamente. A este compuesto se asigna la fórmula:

$$3HgO,HgAzH^2+3HO$$

que es el hidrato de una base que puede saturar un equivalente de ácido para formar sales perfectamente cristalizadas.

Este compuesto se obtiene tratando indiferentemente el óxido rojo ó el óxido amarillo de mercurio con amoniaco cáustico concentrado: se forma un polvo amarillo que se lava rápidamente y se seca sobre ácido sulfúrico. Puesto en el vacío al lado de una cápsula que contenga ácido sulfúrico pierde 2 equivalentes de agua y se vuelve pardo: calentado á 100 ó 130° pierde un tercer equivalente y entonces tiene la fórmula:

$$3HgO,HgAzH^2.$$

Puede tambien formar con el cloro y el yodo combinaciones perfectamente definidas.

Formularemos aquí los compuestos mas importantes formados por ésta base.

Base anhidra.	$3HgO,HgAzH^2$
Base hidratada.	$3HgO,HgAzH^2+3HO$
Sulfato.	$(3HgO,HgAzH^2),SO^3$
Carbonato seco.	$(3HgO,HgAzH^2),CO^2$
Carbonato hidratado.	$(3HgO,HgAzH^2),CO^2+HO$

Oxalato. . . . . $(3HgO,HgAzH^2),C^2O^3$
Azoato. . . . . $(3HgO,HgAzH^2)AzH^5+HO$.
La composicion del protóxido de mercurio se espresa por la fórmula:

$$HgO.$$

COMBINACIONES DEL MERCURIO CON EL AZUFRE.

§ 844. El azufre forma con el mercurio dos combinaciones que corresponden á los óxidos.

§ 845. La primera combinacion, Hg^2S, que corresponde al oxídulo Hg^2O, se obtiene echando gota á gota ácido sulfídrico en una disolucion de una sal de oxídulo de mercurio; el precipitado que se forma se lava con agua fria y se deseca á la temperatura ordinaria sobre ácido sulfúrico.

Sometido este sulfuro á la accion de un calor suave, se descompone como el oxídulo en protosulfuro y en mercurio metálico.

§ 846. La segunda combinacion que corresponde al óxido HgO y que lleva el nombre de *protosulfuro de mercurio,* se obtiene haciendo pasar hasta su saturacion una corriente de ácido sulfídrico por una sal de protóxido de mercurio: se forma primero un precipitado blanco que no es mas que una combinacion de la sal sobre que se opera y sulfuro que se ha originado: este precipitado no tarda en descomponerse y finalmente se obtiene sulfuro negro. Este sulfuro es negro, pulverulento; sometido á la accion del ácido azótico se descompone en azoato de mercurio y azufre que se deposita. Calentado en una retorta se sublima sin esperimentar la menor alteracion, y el producto que se condensa presenta el aspecto de una masa fibrosa, cristalina, de color violado intenso que se conoce con el nombre de *cinabrio*. Puede tambien obtenerse fundiendo 1 parte de azufre y añadiendo 6 de mercurio: se agita constantemente la mezcla y la combinacion se efectúa bien pronto con desprendimiento de calor y luz. La masa se reduce á polvo fino y se somete á un calor bien conducido para volatilizar el azufre en esceso, despues de lo cual se sublima en un matráz. Cuanto mas considerable es la cantidad de sulfuro que se sublime, mas rojo será el color del cinabrio y por consiguiente mas apreciado.

El cinabrio existe enteramente formado en la naturaleza constituyendo masas compactas de color rojo violado intenso.

En la industria se prepara por la vía húmeda un sulfuro de mercurio conocido con el nombre de *bermellon*. Para ello, se toman 300 partes de mercurio puro, 114 de azufre y una disolucion de 75 de potasa cáustica en 450 de agua; se remuelen por espacio de tres horas, y algunas veces mas, el mercurio y el azufre para activar la sulfuracion: en seguida se echa la disolucion de potasa sobre la materia negra que se haya formado, y se eleva la temperatura hasta 45° teniendo cuidado de agitar la masa contínuamente. Al cabo de cierto tiempo la materia empieza á teñirse de color rojo pardo, desde cuyo momento es preciso no dejar de observarla porque el color tiende á pronunciarse más de un instante á otro. En seguida se lava el bermellon con mucho cuidado por suspension y decantacion, y entonces presenta un color rojo muy vivo.

Como hemos visto antes, el cinabrio puede calentarse resguardado del aire sin esperimentar descomposicion y se sublima: cuando por el contrario se calienta en contacto del aire, se descompone en mercurio metálico y en ácido sulfuroso. El hidrógeno, el carbon y la mayor parte de los metales le descomponen. Los ácidos sulfúrico, azótico y clorídrico no tienen accion sobre él; el agua régia le disuelve con la mayor facilidad.

El bermellon se emplea en la pintura al óleo.

COMBINACIONES DEL MERCURIO CON EL CLORO.

§ 847. Se conocen tambien dos combinaciones de mercurio con el cloro: el sub-cloruro Hg^2Cl, y el protocloruro $HgCl$.

El *subcloruro* que mas generalmente se llama *mercurio dulce y calomelano*, se prepara echando azoato de oxídulo de mercurio en una disolucion de sal marina acidulada con ácido clorídrico: se forma un precipitado blanco que es preciso poner en digestion por algun tiempo con el líquido que sobrenada y que en seguida se lava con agua hirviendo. Se obtiene tambien remoliendo con cuidado 4 partes de protocloruro de mercurio y 3 de mercurio metálico: se añade á la mezcla mientras dura la trituracion un poco de alcool para que no se levante polvo, y en seguida se introduce en una gran redoma de vidrio de fondo plano que se calienta en baño de arena. El subcloruro se sublima y viene á fijarse sobre la parte del balon que no está enterrada en la arena. Por último, puede obtenerse calentando en una redoma de fondo plano como anteriormente, una mezcla de sulfato de oxídulo y de sal marina: la reaccion se esplica por medio de la ecuacion:

$$SO^3,Hg^2O+NaCl=SO^3,NaO,+Hg^2Cl.$$

Es importante que el sulfato de oxídulo no contenga sulfato de protóxido, sin lo cual el calomelano contendria protocloruro.

Para obtener en farmacia el subcloruro en polvo impalpable, se dirije el vapor de este producto á un recipiente ó depósito á donde á la vez se hace entrar vapor de agua: el subcloruro se sedimenta en polvo sutil mientras que el protocloruro que pudiera tener mezclado se disuelve en el agua: se lava repetidas veces el calomelano hasta que las aguas de locion no se enturbien con la potasa ni con el hidrógeno sulfurado. El cloruro preparado de este modo recibe el nombre de *calomelano al vapor*.

El subcloruro sublimado en masas gruesas afecta la forma de prismas cuadrados terminados en apuntamientos de cuatro caras. La luz solar le ennegrece: triturado en la oscuridad produce un resplandor como el azúcar. La densidad del subcloruro es 6,5: es muy poco soluble en agua: una disolucion de 1 parte de ácido clorídrico en 250000 de agua dá precipitado en las sales de oxídulo de mercurio. Sometido á la accion del ácido clorídrico concentrado é hirviendo se descompone en protocloruro y mercurio metálico. Se combina con el amoniaco gaseoso formando un producto cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$Hg^2Cl+AzH^3.$$

Si se hace actuar sobre él el amoniaco líquido, se forma un polvo cuya composicion se representa por

$$Hg^2Cl+HgAzH^2.$$

Forma con el cloruro de estaño una composicion bien definida

$$Hg^2Cl+SnCl.$$

§ 848. El *protocloruro de mercurio*, HgCl, conocido generalmente con el nombre de *sublimado corrosivo*, puede obtenerse por diversos procedimientos.

Echando ácido clorídrico concentrado en una solucion igualmente concentrada é hirviendo de azoato de protóxido de mercurio, hasta que deje de formarse precipitado, y añadiendo ácido clorídrico en cantidad igual á la empleada para la precipitacion, se redisuelve el precipitado y por enfriamiento se le obtiene en hermosos cristales.

Se le obtiene tambien tratando directamente por el ácido clorídrico el protóxido de mercurio bajo la influencia del alcool que disuelve el cloruro formado. Siendo bastante dispendioso este procedimiento, se prefiere el método siguiente para preparar este cloruro. Se mezclan exactamente partes iguales de sulfato de protóxido de mercurio y de sal marina y se introducen en una sublimatoria colocada en baño de arena. Se calienta, el protocloruro se sublima y viene á

condensarse en las paredes frias de la vasija, quedando en el fondo por residuo sulfato de sosa. La reaccion se esplica, como respecto del subcloruro, por la ecuacion

$$SO^3,HgO+NaCl=SO^3NaO+HgCl.$$

El cloruro obtenido por este método tiene aspecto cristalino: es inalterable al aire: su densidad es 6,5: entra en fusion á los 252° y hierve hácia los 295°: su vapor es incoloro y de una densidad de 9,42.

Es soluble en agua, alcool y éter: 100 partes de agua disuelven 5,73 de cloruro de mercurio á 0°, y 54 á 100°. El alcool disuelve 2,5 á la temperatura ordinaria: el éter disuelve una tercera parte de su peso; y le roba á las disoluciones acuosas, cuya propiedad hace que se eche mano de él en las investigaciones médico-legales para determinar la presencia de esta sal.

El ácido sulfúrico no tiene accion sobre el protocloruro de mercurio: el azoótico le disuelve con mas facilidad que el agua, y evaporada esta disolucion deposita la sal sin alteracion. El ácido clorídrico hirviendo disuelve grandes cantidades de él, y por el enfriamiento se cuaja el líquido en masa cristalina de aspecto nacarado, que espuesta al aire pierde su agua de hidratacion y se eflorece.

Espuesta al contacto prolongado de los rayos solares una solución de protocloruro de mercurio que encierre materias orgánicas, goma, alcool, ó un aceite esencial, se descompone: pasa al estado de subcloruro.

El protocloruro tiene propiedades tóxicas muy enérgicas; lo cual no impide que se use en medicina. Su principal aplicacion es para conservar las materias animales, y con especialidad los objetos de historia natural y las preparaciones anatómicas. Tambien se emplea para preservar de la polilla las maderas.

Se conocen algunas combinaciones de óxido y de cloruro de mercurio que se forman cuando se echan álcalis cáusticos ó carbonatados en una disolucion de sublimado corrosivo: formándose precipitados cuya composicion varía segun el modo de operar y las cantidades de materias empleadas. Estas combinaciones, que unas veces presentan color gris y otras rojo ó violado, son oxicloruros cuya fórmula es

$$2HgO,HgCl, \qquad 3HgO,HCl, \qquad 4HgO,HgCl.$$

Cuando se echa amoniaco en una disolucion de sublimado corrosivo se forma un precipitado blanco de composicion muy variable. Si se hace á la inversa, el precipitado obtenido ofrece una composicion constante, y se le ha dado el nombre de *cloramiduro de mercurio*: su fórmula se representa así:

$$Hg^2ClAzH^2=HgCl,HgAzH^2,$$

lo cual indica un compuesto de protocloruro de mercurio con una sustancia que no se diferencia del amoniaco sino en hallarse reemplazado en ella 1 equivalente de hidrógeno por otro de mercurio. Por último, si se echa amoniaco cáustico gota á gota en una disolucion de sublimado corrosivo, teniendo cuidado de que este último esté en grande esceso, se obtiene tambien un precipitado blanco cuya fórmula se espresa por

$$3HgCl,HgAzH^2$$

que no se diferencia, segun se vé, del óxido amonio-mercúrico sino en que el oxígeno está reemplazado en él por una cantidad equivalente de cloro.

COMBINACIONES DEL MERCURIO CON EL BROMO Y EL YODO.

§ 849. El mercurio forma con el bromo y el yodo combinaciones que corresponden á las que constituye con el cloro.

El *bromuro de mercurio*, Hg^2Br, se obtiene haciendo actuar el bromuro de potasio sobre una sal de oxídulo de mercurio: se forma un precipitado blanco

que tiene las mismas propiedades que el sub-cloruro: se combina, como él, con el amoniaco y los bromuros metálicos originando sales dobles.

§ 850. El *bromuro*, HgBr, resulta de la accion del bromo sobre el bromuro anterior ó sobre el mercurio metálico: se presenta en forma de cristales incoloros solubles en agua, alcool y éter. Sometido á la accion del calor, se funde y se sublima. Forma tambien con los bromuros alcalinos sales dobles cristalizadas.

§ 851. El *yoduro de mercurio*, HgI, es dificil de obtener en estado de pureza: se prepara echando yoduro de potasio en la disolucion de una sal de oxídulo de mercurio. Su forma es la de un precipitado amarillo verdoso que por su esposicion á la luz pasa al verde aceituna, y luego á pardo, al mismo tiempo que se transforma en protoyoduro y mercurio metálico. Calentado bruscamente se volatiliza: mientras que si, por el contrario, se calienta lentamente, sufre la misma alteracion que por la accion de la luz.

§ 852. El protoyoduro de mercurio, HgI, se forma mezclando directamente en un mortero proporciones convenientes de mercurio y de yodo, y añadiendo á la mezcla una pequeña cantidad de alcool para que se conserve húmeda durante la trituracion. Puede obtenerse mas fácilmente echando yoduro de potasio en una disolucion de sublimado corrosivo: se forma un precipitado rojo que es protoyoduro de mercurio. E te producto se redisuelve en un esceso de yoduro de potasio, y la disolucion abandona por enfriamiento hermosos cristales amarillos. El protoyoduro de mercurio se presenta bajo dos modificaciones de diverso color, una roja y otra amarilla, que además ofrecen el fenómeno de un completo dimorfismo. En efecto, los cristales rojos son octaedros de base cuadrada que pertenecen al segundo sistema, mientras que los cristales amarillos pertenecen al cuarto. El alcool y los ácidos le disuelven tambien, y puede cristalizar en dichas disoluciones. Exije 150 partes de agua para disolverse: y la disolucion, tanto en agua como en yoduro de potasio, en alcool y en ácidos, es completamente incolora. El yoduro se encuentra en ella disuelto bajo la modificacion amarilla, y cuando se efectúa la cristalizacion pasa á la roja.

El protoyoduro de mercurio sometido á la accion del calor pasa al estado de modificacion amarilla. Si se eleva la temperatura se funde y se sublima conservando este color; pero pasado algun tiempo despues de enfriarse recobra el primitivo.

COMBINACION DEL MERCURIO CON EL CIANÓGENO.

§ 853. El cianuro de mercurio se obtiene echando una disolucion diluida de ácido cianídrico sobre el protóxido de mercurio. Se prepara mas fácilmente hirviendo dos partes de azul de Prusia sutilmente pulverizado con 1 de protóxido de mercurio y 8 de agua. Luego que la mezcla tiene un color pardo, se suspende la ebulicion y se filtra el líquido. Para privarle de una pequeña cantidad de hierro que contiene todavía, se le hierve con un poco de protóxido de mercurio: se filtra todavía hirviendo y se abandona al reposo: por enfriamiento deposita cristales prismáticos blancos de cianuro de mercurio néutro. Tambien se obtiene con mas comodidad hirviendo disoluciones de cianoferruro de potasio y de sulfato de protóxido de mercurio: el líquido abandona por enfriamiento el cianuro de mercurio en hermosos cristales: su fórmula es:

$$HgCy \text{ ó } HgC^2,Az.$$

El cianuro de mercurio se descompone por el calor desprendiendo cianógeno: es muy soluble en agua hirviendo: el alcool solo disuelve pequeñas cantidades de él. Es tal la afinidad del cianógeno para con el mercurio, que el óxido de este descompone el cianuro de potasio dando orígen á cianuro de mercurio y á potasa. Los ácidos sulfídrico, yodídrico y clorídrico descomponen el cianuro de mercurio; el ácido azótico no tiene accion sobre él. El ácido sulfídrico concen-

trado le transforma en una masa gelatinosa con desprendimiento de ácido cianídrico y formacion de sulfato de mercurio.

La disolucion de cianuro de mercurio en agua forma cuando se hierve con óxido de mercurio un oxicianuro de mercurio cristalizado, que con el cianuro de potasio produce una combinacion cristalizada cuya fórmula es :

KCg+HgCy.

Si se echa una disolucion de bromuro de potasio en otra de cianuro de mercurio no tardan en formarse escamitas blancas cuya composicion se espresa por la fórmula:

HgCy+KBr.

Los bromuros de sódio, de bario y estroncio producen compuestos análogos uniéndose con el cianuro de mercurio. Mezclando disoluciones saturadas de cianuro de mercurio y de yoduro de potasio, se obtiene un compuesto poco soluble que se separa en estado de escamitas blancas semejantes á la plata pulimentada: los ácidos aun diluidos le descomponen, precipitan yoduro de mercurio y desprenden ácido cianídrico.

AZOTURO DE MERCURIO.

§ 854. Se obtiene este azoturo haciendo pasar una corriente de amoniaco seco por un tubo de bola que contenga protóxido de mercurio preparado por precipitacion, hasta que el óxido deje de absorverle. En seguida se sumerje la bola en baño de aceite que se conserva á la temperatura de 120 á 140° y se continúa la corriente de amoniaco, pero con mas rapidez que al principio, y mientras no deje de formarse agua. Cuando esté fria se trata la materia por ácido azótico exento de ácido azooso, para disolver el óxido de mercurio que no se haya descompuesto; despues se lava y se seca.

El azoturo de mercurio es un polvo pardo que calentado á una temperatura muy poco superior á 100° detona con violencia: tambien detona por el choque: en contacto con el ácido sulfúrico concentrado se calienta hasta el punto de detonar. El ácido sulfúrico diluido le disuelve produciendo una mezcla de sulfatos de oxídulo y de protóxido de mercurio. Al mismo tiempo se forma sulfato de amoniaco. Los ácidos azótico y clorídrico le descomponen produciendo una sal doble de amoniaco y de mercurio.

La composicion del azoturo de mercurio se espresa por la fórmula Hg^3Az.

SALES DE OXÍDULO DE MERCURIO.

SULFATO DE OXÍDULO DE MERCURIO.

§ 855. El mejor procedimiento para obtener esta sal, consiste en tratar el azoato de oxídulo de mercurio por el ácido sulfúrico: el precipitado blanco que se forma se lava con agua. Tambien se puede obtener calentando el ácido sulfúrico con un esceso de mercurio, teniendo cuidado de no elevar demasiado la temperatura para evitar que se forme un poco de sulfato de protóxido. Cristaliza en prismas blancos voluminosos. Esta sal es muy poco soluble en agua: una parte se disuelve en 300 de agua hirviendo.

AZOATOS DE OXÍDULO DE MERCURIO.

§ 856. Se conocen muchas combinaciones del ácido azótico con el oxídulo de mercurio.

El *azoato néutro* se obtiene disolviendo en frio mercurio metálico en un gran esceso de ácido azótico; se forman al cabo de muy poco tiempo cristales

gruesos de azoato néutro de oxídulo de mercurio, cuya composicion se representa por la fórmula:

$$Hg^2O,AzO^5+2HO.$$

Esta sal es soluble en una corta cantidad de agua: tratada por otra mayor se descompone en sal ácida soluble y sal básica insoluble.

El *azoato básico de oxídulo de mercurio* se obtiene haciendo obrar á la temperatura ordinaria el ácido azótico sobre un esceso de mercurio: se depositan en la superficie del metal gruesos cristales prismáticos cuya composicion se representa por la fórmula:

$$3Hg^2O,2AzO^5+3HO.$$

§ 857. El *azoato bibásico de oxídulo de mercurio* se forma cuando se tratan las dos sales precedentes por agua caliente: se deposita en estado de un polvo blanco, pero en este caso la sal alguna vez es impura pues que contiene azoato de protóxido; es mejor prepararla tratando el mercurio en caliente por el ácido azótico hasta completa saturacion: se forman cristalitos amarillos cuya fórmula es:

$$2Hg^2O,AzO^5$$

Para distinguir el azoato néutro del básico, se emplea una disolucion concentrada de sal marina: con el azoato néutro se forma cloruro de mercurio incoloro, Hg^2Cl, mientras que con el azoato básico la sustancia toma color gris formándose al mismo tiempo que el cloruro, Hg^2Cl, oxídulo de mercurio.

En farmacia se prepara con el nombre de *mercurio soluble de Hahnemann*, un compuesto representado por la fórmula:

$$(AzH^3+3Hg^2O), AzO^5.$$

y que se precipita en forma de un polvo negro cuando se echa gota á gota amoniaco en azoato de oxídulo de mercurio, teniendo cuidado de emplear las dos sustancias en estado de disolucion muy diluida. La composicion de esta sal varía segun la temperatura y estado de concentracion de los líquidos empleados.

El mercurio forma con los demás oxácidos minerales y con los ácidos orgánicos sales perfectamente definidas.

SALES DE PROTÓXIDO DE MERCURIO.

SULFATO DE PROTÓXIDO DE MERCURIO.

§ 858. Se obtiene esta sal mezclando 5 partes de ácido y 4 de mercurio y calentando la mezcla hasta que se haya transformado completamente en una materia blanca cristalina: se continúa calentando la sal hasta que se desprendan vapores de ácido sulfúrico; entonces se considera como pura. Cristaliza en agujas blancas que atraen la humedad del aire. Se la puede calentar hasta el rojo oscuro sin descomponerla. Se vuelve amarilla, despues parda y recobra su color blanco cuando se enfria. Se emplea en la preparacion en grande del sublimado corrosivo. Su fórmula es:

$$HgO,SO^3$$

SULFATO DE PROTÓXIDO DE MERCURIO BÁSICO.

§ 859. Tratando el sulfato descrito arriba por una gran cantidad de agua y prolongando suficientemente la accion, se deposita un polvo de color amarillo de limon empleado en medicina con el nombre de *turbith mineral*. La fórmula que se le asigna es:

$$3HgO,SO^3$$

AZOATO DE PROTÓXIDO DE MERCURIO.

§ 860. Este azoato se obtiene disolviendo el protóxido de mercurio en un esceso de ácido azótico, evaporando el líquido á un calor suave y continuando la evaporacion debajo de una campana sobre cal ó ácido sulfúrico. Al cabo de mas ó menos tiempo se depositan cristales muy voluminosos. Se forma tambien esta sal hirviendo un esceso de ácido azótico con mercurio metálico: se evapora el líquido como queda dicho, y luego que tiene la suficiente concentracion aparecen los cristales. Esta sal es un azoato básico y se representa por:

$$2HgO,AzO^5+2HO.$$

El líquido siruposo que baña los cristales tiene una composicion constante y puede considerarse como un azoato neutro. Su fórmula es:

$$AzO^5, HgO+2HO.$$

Tratadas las dos sales precedentes con una gran cantidad de agua, dejan depositar un precipitado blanco insoluble de azoato de mercurio tribásico

$$3HgO,AzO^5,HO.$$

Por el calor pierde esta sal su equivalente de agua volviéndose anhidra.

CROMATO DE PROTÓXIDO DE MERCURIO.

§ 861. El ácido crómico forma con el mercurio dos combinaciones representadas por:

$$3HgO,CrO^3 \text{ y } 4HgO,CrO^3.$$

El cromato tribásico se produce hirviendo el bicromato de potasa con la modificacion amarilla de protóxido de mercurio; ó bien echando azoato de protóxido en una disolucion de bicromato de potasa. El precipitado que se forma es de color rojo de ladrillo. La otra combinacion se obtiene hirviendo por largo tiempo la variedad roja de óxido de mercurio con el bicromato de potasa.

FULMINATO DE MERCURIO.

§ 862. Con el nombre de *fulminato de mercurio* se conoce una combinacion que forma el protóxido de este metal con un ácido particular compuesto de cianógeno y oxígeno, á que se ha dado el nombre de *ácido fulmínico* en razon de sus propiedades esplosivas. Se prepara del modo siguiente: se disuelve una parte de mercurio en 12 de ácido azótico: se añaden á la disolucion 11 partes de alcool de 86 cent.; y en seguida se hierve en baño de arena. Al momento que ha empezado la ebulicion se aparta la vasija del fuego y despues se deja que continúe por sí misma la reaccion. Luego que ha cesado esta, se deposita el fulminato en el fondo del líquido: para recojerle se diluye en agua, se echa sobre un filtro, y por último, se lava hasta que las aguas de locion no presenten la menor reaccion ácida. Su aspecto es el de cristalitos blanco-amarillentos: es soluble en 130 partes de agua hirviendo, pero por enfriamiento se deposita casi enteramente. Este cuerpo detona con gran violencia por la accion del calor ó por el choque, por cuya razon es difícil de manejar cuando está seco.

Esta propiedad del fulminato de mercurio de detonar con el choque se ha utilizado desde hace algun tiempo para fabricar los pistones de las armas de fuego. Se emplea del modo siguiente: Despues de dejar escurrir el fulminato obtenido por el procedimiento que acabamos de indicar, se mezcla con $^1/_{10}$ de su peso de nitro y se efectúa la mezcla de ambas sustancias sobre una losa de mármol y con una moleta de madera: en seguida se pone la pasta en las cápsulas, se seca y algunas veces se cubre con un barniz para preservarla de la humedad.

AMALGAMAS.

§ 863. El mercurio forma con un gran número de metales compuestos á que se dá el nombre de *amalgamas*. Si domina el primero, la amalgama es líquida, en caso contrario es sólida. Segun Berzelius, el mercurio forma con los metales combinaciones bien definidas, y cualquiera que sea la cantidad de mercurio que se añada queda en disolucion esta combinacion; pero si se comprime dentro de una muñeca de piel de gamuza una amalgama cualquiera que se haya hecho líquida por haberla añadido una gran cantidad de mercurio, pasa á través de la piel todo el mercurio en esceso conteniendo un poco de metal estraño; pero en la muñeca queda una combinacion bien definida del metal con el mercurio.

El mercurio se combina directamente en frio con ciertos metales; en otros en que no puede verificarse directamente la union, se ha recurrido á la amalgama de potasio que se trata con una disolucion neutra del metal que vaya á amalgamarse.

El potasio y el sódio se combinan con el mercurio con tal energía, que la masa se pone candente. Estas aleaciones descomponen el agua: las amalgamas de cinc y estaño que contienen mercurio en esceso abandonan cristales de una composicion definida cuando se esprimen en una muñeca. La combinacion de la plata con el mercurio cristaliza con facilidad: se halla con frecuencia enteramente formada en la naturaleza en forma de dodecaedros regulares cuya composicion se representa por Hg^2Ag. El oro se combina igualmente con el mercurio con la mayor facilidad: esta amalgama se empleaba antes para dorar el cobre.

El cobre forma una amalgama que los dentistas emplean para emplomar los dientes. Esta amalgama tiene propiedades notables: calentada á una temperatura próxima á la ebulicion del mercurio, se hincha y se cubre de este último metal; pero machacándola en un mortero para mezclarla bien, se ablanda y puede amasarse entre los dedos aun mucho tiempo despues de fria. Al cabo de cierto tiempo se vuelve muy dura y posée una testura cristalina de granos muy finos.

Se prepara del modo siguiente: Se disuelve una cantidad cualquiera de mercurio en ácido sulfúrico, y el sulfato obtenido se tritura con cobre en polvo fino y agua á 60 ó 70 grados. La amalgama se lava en seguida y se esprime en una muñeca para separar el mercurio en esceso: se divide en tablitas que se endurecen al cabo de algunas horas.

La amalgama de estaño que es una de las mas importantes, se aplica al azogado de los espejos y se conoce con el nombre de *alinde*.

Este azogado se efectúa de la manera siguiente: Se toma una hoja de estaño de las dimensiones del cristal el cual debe haberse pulimentado bien de antemano: se estiende sobre una mesa bien igual, y despues de haberla impregnado perfectamente de mercurio en toda su estension se desliza por encima el cristal que vá echando fuera el mercurio en esceso: en seguida se cubre con pedazos de yeso en toda su superficie, teniendo cuidado de inclinar ligeramente la mesa: el mercurio en esceso se vierte, y al cabo de quince ó veinte dias, en que se crea que la operacion está terminada, la amalgama se halla adherida suficientemente al cristal. La composicion de esta amalgama es de unas 4 partes de estaño para una de mercurio.

La amalgama formada de una parte de bismuto y 4 de mercurio, presenta la propiedad de adherirse fuertemente á los cuerpos sobre que se aplica. Cuando se echa esta amalgama en un balon bien seco y se la recorre por toda su superficie interior, se produce un azogado muy hermoso.

ESTRACCION DEL MERCURIO.

§ 864. El mercurio se encuentra en estado libre en la naturaleza, pero siempre en pequeña cantidad, en forma de globulitos diseminados en una materia bituminosa. El mineral de mercurio mas importante es el sulfuro que se designa con el nombre de *cinabrio*. Los dos criaderos mas notables de este sulfuro son el de Almaden de España, en la Mancha, y el de Idria, en Carniola. Tambien se encuentra un criadero de cinabrio en el ducado de Dos-Puentes; pero la materia es menos abundante y sobre todo menos rica.

El principio de la estraccion del mercurio por medio del cinabrio es de los mas sencillos: consiste en verificar la tostion en un aparato destilatorio, por cuyo medio el azufre arde y pasa enteramente al estado de ácido sulfuroso: el mercurio revivificado, que no puede á esta temperatura unirse con el oxígeno atmosférico, se desprende en vapor y puede condensarse en aparatos convenientemente dispuestos.

La reaccion se espresa fácilmente por medio de la ecuacion:

$$HgS+2O=SO^2+Hg.$$

§ 865. En Almaden, el tratamiento consiste en introducir gruesos pedazos de cinabrio en el suelo de un horno agujereado, encima se ponen trozos mas pequeños y despues ladrillos hechos con una mezcla de arcilla y de mineral pulverulento. Sobre la rejilla y debajo del suelo del horno se ponen faginas que sirven de combustible. En la parte superior y lateral del horno se practican seis aberturas que comunican con una série de alargaderas de barro enchufadas unas en otras, á que se dá el nombre de *aludeles* y que se colocan sobre dos planos inclinados en sentido contrario. Despues de encendido el combustible la llama penetra á través de los agujeros del suelo, y tocando á los pedazos de cinabrio, el sulfuro se descompone, el ácido sulfuroso se desprende por la chimenea en forma gaseosa, mientras que los vapores mercuriales se condensan en los aludeles para venir á parar á un depósito. La porcion de vapor mercurial que no se ha condensado en los aludeles llega, finalmente, á una gran cámara en que se completa la condensacion, y solo muy poco vapor se pierde en la atmósfera.

§ 866. En Idria el tratamiento es el mismo, solo que los aparatos de condensacion son mas perfectos y el horno en que se opera está formado de muchas bóvedas (figs. 76 y 77). En la primera se ponen los pedazos mayores, en la

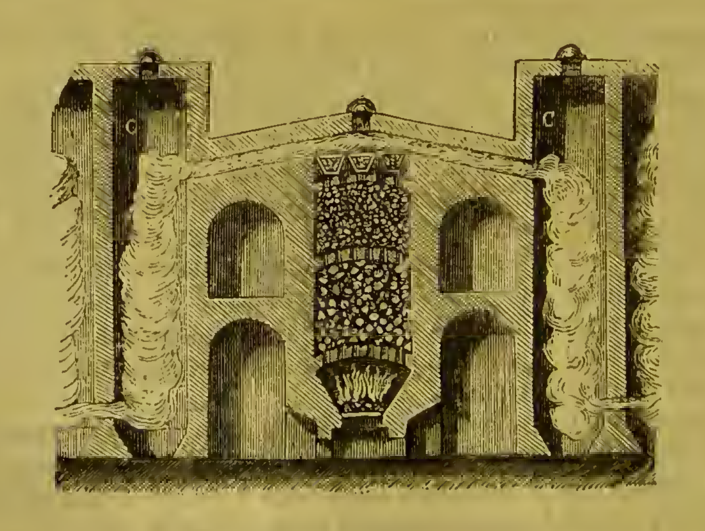


Figura 76.

segunda los mas pequeños, y por último en la tercera se carga el mineral pulverulento y los residuos mercuriales de las operaciones precedentes que se introducen en cápsulas de barro. Cuando el horno está cargado de material se enciende el combustible y se eleva gradualmente la temperatura; los vapores mercuriales arrastrados llegan sucesivamente á las cámaras de condensacion CCCC, teniendo cuidado de contrariar el vapor mercurial, es decir, que si llega á la primera cámara por la parte superior, salga por la inferior para pasar á la segunda. Casi la totalidad del mercurio se condensa en las tres primeras camaras de donde cae á unas regueras que le conducen á un depósito comun. A fin de que la condensacion de los vapores sea completa, se disponen en las últimas cámaras unas tablitas inclinadas sobre las cuales se hace constantemente correr agua.

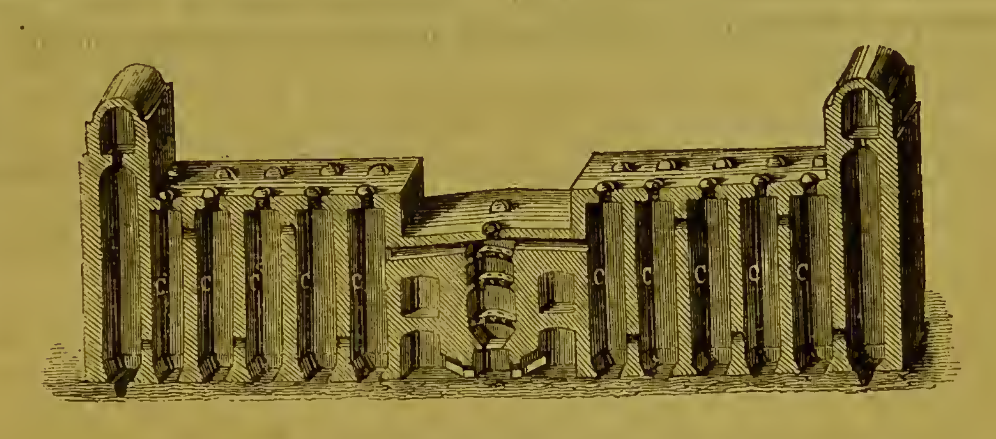


Figura 77.

§ 867. El mineral que se esplota en el ducado de Dos-Puentes es cinabrio mezclado con una gran proporcion de caliza. Para sacar de él el mercurio se contentan con destilarle en retortas de barro á las que se adaptan recipientes de la misma naturaleza, en los que se introduce cierta cantidad de agua. Se establecen en un horno de galera muchas filas de estas retortas y los recipientes se colocan fuera del horno enfriados por el contacto de la atmósfera. La reaccion es fácil de comprender: el sulfuro de mercurio se descompone por la cal, se forma sulfuro de calcio y sulfato de cal que queda como residuo, mientras que los vapores mercuriales vienen á condensarse en los recipientes.

CARACTÉRES DISTINTIVOS DE LAS SALES DE OXÍDULO Y DÉ PROTÓXIDO DE MERCURIO.

§ 868. Cuando se echa potasa, sosa ó amoniaco en la disolucion de una sal de oxídulo, se forma un precipitado negro que no disuelve un esceso de reactivo. Este precipitado calentado abandona mercurio metálico. Con las sales de protóxido, el precipitado formado por la potasa ó la sosa es amarillo, y el amoniaco dá un precipitado blanco.

Los carbonatos alcalinos producen en las sales de oxídulo un precipitado amarillo súcio que pasa fácilmente al negro. Con las sales de protóxido, el precipitado es blanco.

El cianoferruro de potasio forma con las sales de oxídulo un precipitado blanco: lo mismo sucede con las sales de protóxido; pero en este último caso el precipitado espuesto al aire no tarda en volverse azul.

El ácido sulfídrico produce un precipitado negro en las sales de oxídulo y lo mismo verifican los hidrosulfatos. En las sales de protóxido el ácido sul-

fídrico produce un precipitado blanco cuando está en pequeña cantidad, si se emplea en mayor proporcion es amarillo naranjado y si se pone en digestion con el reactivo se vuelve negro. Los hidrosulfatos en pequeña cantidad dan precipitados blancos ó amarillos que se vuelven negros en un esceso de reactivo.

El yoduro de potasio dá con las sales de oxídulo un precipitado amarillo verdoso soluble en un esceso de yoduro. Con las sales de protóxido el precipitado es de un hermoso color rojo y se redisuelve fácilmente en un esceso de yoduro, ó de sal mercurial.

El ácido clorídrico y los cloruros solubles dan con las sales de oxídulo aunque estén muy diluidas un precipitado blanco de cloruro de mercurio insoluble: con las sales de protóxido no se forma ningun precipitado en los líquidos diluidos. Este carácter sirve para distinguir fácilmente ambas sales. Cuando estan mezcladas se precipita primero todo el oxídulo en estado de cloruro, y en las aguas que sobrenadan se echa potasa que produce un precipitado amarillo.

LECCION CUADRAGÉSIMA-TERCERA.

PLATA.

Propiedades físicas y químicas de la plata.—Accion del oxígeno y del aire, de los ácidos y de las bases.—Oxido de plata.—Sulfuro, cloruro, bromuro y yoduro de plata.—Sales de plata.—Azoato y sulfato de plata.—Fotografía.—Estraccion de la plata.—Método americano.—Método sajon.—Aleaciones de plata.—Ensayo de las aleaciones de plata: 1.° por copelacion; 2.° por la vía húmeda.—Caractéres de las sales de plata.

PLATA.

§ 869. Este metal que los antiguos designaban con el nombre de *Diana* en razon de su hermoso color blanco, símbolo de la pureza, recibió despues el que tiene actualmente, de la voz griega αργος que significa blanco. Por pulimento adquiere un brillo de los mas notables reflejando fuertemente la luz. Despues del oro es el mas maleable y dúctil de todos los metales. Puede en efecto reducirse á hojas tan delgadas que se necesitan mas de 100000 para formar el grueso de 2 centímetros, y con 1 gramo de plata puede hacerse un alambre de 2500 metros de longitud. La tenacidad de este metal es bastante considerable; puesto que 1 hilo de 0,002 m. de diámetro sostiene sin romperse un peso de 85 á 90 quilógramos.

La plata entra en fusion á la temperatura de 1000 grados. Fundiéndola en un crisol y abandonada á un enfriamiento lento, si se agujeréa la costra que queda en la superficie y se decanta rápidamente el líquido interior, se obtienen cristales octaédricos poco voluminosos y limpios. La naturaleza nos la presenta cristalizada bajo esta forma. La plata es poco volátil, pero cuando se mantiene por algun tiempo á la temperatura de una buena forja esperimenta una pérdida de peso muy sensible. Espuesta al foco de un fuerte lente ó á la temperatura elevada del soplete de gas oxígeno é hidrógeno, se volatiliza prontamente: sus vapores son de un hermoso color verde.

La plata conserva su brillo aun al aire húmedo. El acido sulfídrico la ataca fácilmente y la ennegrece: tambien las vasijas de plata en que se hayan puesto huevos ó pescado algo estadizo, ó que hayan estado espuestas á las emanaciones de las letrinas se ennegrecen prontamente.

§ 870. Calentada en contacto del aire, la plata no se une con el oxígeno á ninguna temperatura, pero cuando se somete á un calor superior al que determina su fusion, presenta un curioso fenómeno de absorcion que por primera vez ha indicado M. Samuel Lucas, ensayador de la casa de moneda de Lóndres, y

que despues ha estudiado atentamente M. Gay-Lussac. En efecto, fundiendo en un crisol de Hesse en contacto del aire 1 ó 2 quilógramos de plata pura absorve rápidamente el oxígeno: es una verdadera disolucion de este gas en la plata líquida, porque en esta circunstancia no se produce ninguna combinacion. Puede ponerse en evidencia mas fácilmente esta absorcion de oxígeno echando en la superficie del metal fundido salitre en pequeñas porciones; sal que por su descomposicion mantiene constantemente una atmósfera de oxígeno en el crisol. Si se enfria entonces bruscamente la plata sumerjiendo el crisol que la contiene en agua, se desprende inmediatamente el oxígeno con una efervescencia tumultuosa. Gay-Lussac ha reconocido que la plata podia absorver en esta esperiencia hasta veintidos veces su volúmen de gas oxígeno. A este desprendimiento brusco de gas se atribuye el fenómeno de *vejetacion* de que hablaremos al tratar de la copelacion. La presencia de cierta cantidad de oro basta para hacer perder á la plata esta propiedad de absorver el oxígeno á una temperatura elevada.

La plata inalterable al aire á temperaturas elevadas, tampoco se oxida al rojo bajo la influencia de la potasa y de los azoatos alcalinos; de aquí el uso de este metal para fabricar vasijas que se utilizan en las análisis químicas, cuando se trata de atacar los minerales por la potasa cáustica ó el nitro, sustancias que alteran profundamente el platino.

El ácido clorídrico no ejerce ninguna accion sobre la plata aun á la temperatura de la ebulicion á menos que el metal esté muy dividido. El ácido sulfúrico diluido no ataca á la plata: concentrado se descompone por este metal con auxilio del calor, se desprende ácido sulfuroso y se obtiene sulfato de plata que se deposita en forma de un polvo blanco. El ácido azótico la ataca aun en frio: se desprende bióxido de azoe al mismo tiempo que desaparece la plata; y el líquido abandona por evaporacion hermosos cristales de azoato de plata. El ácido sulfídrico la altera rápidamente cubriéndose entonces la superficie del metal de una capa negra de sulfuro de plata. Tambien se empaña cuando se deja en contacto con ciertos cloruros y especialmente con la sal marina, formándose cloruro de plata.

§ 871. La plata constituye con el oxígeno tres combinaciones definidas, á saber;

Un sub-óxido. . . . . Ag^2O
Un protóxido. . . . . AgO
Y un bióxido. . . . . AgO^2

Solo uno de estos compuestos tiene reacciones básicas que es el protóxido, único cuyas propiedades describiremos.

§ 872. El *protóxido de plata* es pulverulento y de color de aceituna oscuro. Es ligeramente soluble en agua: su disolucion tiene una débil reaccion alcalina. Es una base poderosa que bajo este aspecto se asemeja á los álcalis y al protóxido de plomo. Se une con todos los ácidos y neutraliza completamente los mas enérgicos. Sin embargo, en estado de aislamiento, este óxido es muy poco estable; basta, en efecto, un débil calor para destruirle; la misma luz solar le ennegrece y le convierte, en parte, en plata metálica con desprendimiento de oxígeno. Se combina con muchos óxidos metálicos, y especialmente con los de cobre, de hierro y de manganeso.

El amoniaco disuelve el protóxido de plata: por evaporacion del líquido se separa un polvo negro susceptible de detonar violentamente por un choque brusco ó por una ligera elevacion de temperatura, y que se designa con el nombre de *plata fulminante*: su composicion no está bien fijada.

El protóxido de plata se obtiene descomponiendo una disolucion de azoato de plata por medio de la potasa cáustica: se separa inmediatamente un precipitado pardo claro de óxido hidratado que pierde fácilmente su agua por su esposicion en el vacío ó por la influencia de un calor moderado.

§ 873. El azufre se une fácilmente con la plata; la combinacion se efectúa de una manera directa, resultando un compuesto cristalizable que corresponde al protóxido de plata. Puede obtenerse tambien descomponiendo una sal de plata por ácido sulfídrico. En este caso se presenta en forma de polvo negro completamente amorfo.

Calentado convenientemente se funde y se cuaja por enfriamiento en una masa cristalina. Este sulfuro de plata se encuentra en la naturaleza en forma de octaedros regulares de color gris oscuro, dotados de cierto brillo. Su densidad es 7,2.

Calentado en contacto del aire se transforma en ácido sulfuroso y en plata metálica. Los ácidos clorídrico, azótico y sulfúrico le descomponen con auxilio del calor.

La sal marina y otros muchos cloruros le transforman por medio del calor en cloruro de plata.

El sulfuro de plata se une con muchos sulfuros metálicos y especialmente con los de arsénico y antimonio. La naturaleza nos presenta muchos de estos sulfuros en estado cristalizado; tales son la plata antimonio-sulfurada

$$3AgS,SbS^3$$

y la arsenio-sulfurada:

$$3AgS,AsS^3.$$

La composicion del sulfuro de plata se espresa por la fórmula:

$$AgS.$$

§ 874. El *cloruro de plata*, que se encuentra en la naturaleza en forma de cubos, se obtiene por doble descomposicion. Recien precipitado es blanco, en coágulos, muy pesado. Se reune perfectamente agitándolo, sobre todo cuando se añaden al líquido algunas gotas de ácido azótico.

El cloruro de plata, espuesto á la luz difusa, se vuelve azul, despues violado, y por último negro. El efecto es mucho más rápido bajo la influencia de los rayos solares. Es el mas insoluble de todos los cuerpos conocidos.

El cloruro de plata se funde hácia los 400 grados y forma una masa trasparente que por enfriamiento toma un aspecto córneo: de aquí los nombres de *Diana córnea* y *luna córnea* que le daban los antiguos químicos.

No se descompone por la influencia del calor ni por la del oxígeno y el carbon. Por el contrario, el hidrógeno le descompone con facilidad. Esta propiedad se utiliza para preparar la plata pura. Tambien se reduce con mucha facilidad cuando se calienta con una mezcla de carbon y de un carbonato alcalino.

El hierro y el cobre le reducen en seco á la temperatura ordinaria. La reduccion se verifica con mucha mayor prontitud cuando se moja con una disolucion de sal marina.

El cloruro de plata es insoluble en los ácidos azótico, clorídrico y sulfúrico: tambien es insoluble en los álcalis fijos, y por el contrario, muy soluble en el amoniaco. La disolucion amoniacal, espuesta al aire, deja depositar cristalitos cúbicos de cloruro de plata, á medida que se evapora el amoniaco.

La potasa y la sosa cáustica, sin tener accion en frio sobre el cloruro de plata, le descomponen rápidamente á la temperatura de la ebulicion, obteniéndose entonces un cloruro alcalino que queda disuelto, y óxido de plata que se precipita. Añadiendo azúcar á esta mezcla, se separa plata reducida. M. Levol recomienda este método para preparar la plata pura.

Los cloruros alcalinos disuelven en caliente cierta cantidad de cloruro de plata, y por enfriamiento dan compuestos cristalinos. El cloruro de plata recien precipitado se disuelve en los hiposulfitos solubles, y tambien en el cianuro de potasa.

Puede emplearse el cloruro de plata para platear ciertos metales. Con 8 partes de este cloruro, 3 de potasa, 1 de creta y 1 de sal marina, puede hacerse un polvo apropósito para platear el cobre y el laton.

§ 875. El *bromuro de plata* es enteramente análogo al cloruro y algo menos soluble en el amoniaco que este último.

§ 876. El *yoduro de plata* es análogo al precedente; es insoluble en agua y exije 2,500 partes de amoniaco para disolverse.

§ 877. El *fluoruro de plata*, al revés de los productos anteriores, se disuelve casi en todas proporciones en el agua y es delicuescente.

§ 878. Calcinando en vasijas tapadas sales de plata formadas por ácidos orgánicos, se obtiene un residuo que puede considerarse como un compuesto de carbono y de plata.

SALES DE PLATA.

§ 879. El *óxido de plata* se conduce como hemos dicho § 872, á la manera de los álcalis. La disolucion de las sales de plata cristalizadas se manifiesta néutra con el papel de tornasol. Estas sales son incoloras cuando el ácido que entra en su composicion no tiene color. La mayor parte pueden obtenerse directamente haciendo obrar el ácido concentrado sobre el metal. Las que son insolubles se preparan por el método de doble descomposicion.

§ 880. El *azoato de plata* cristaliza en láminas romboidales, delgadas, trasparentes. Esta sal es completamente anhidra. Se disuelve en su peso de agua fria y en menor proporcion en agua hirviendo. Se funde con mucha facilidad cuajándose por enfriamiento en una masa cristalina. Vaciada en una rieléra en forma de cilindros delgados constituye la piedra infernal: los cirujanos la emplean en esta forma poniéndola en una especie de lapiceros para quemar las carnes fungosas: el color negro que presentan estas barritas en su superficie, proviene de que se produce una reduccion de la plata en las paredes del molde.

Algunas veces se administra interiormente en ciertos casos de epilepsía, pero en proporciones muy débiles. Los enfermos que se han sometido á este régimen se reconocen en que su piel conserva un tinte azulado si no han tenido la precaucion de sustraerse á la accion de la luz todo el tiempo que haya durado el tratamiento y hasta que la sal de plata que ha penetrado en todo el organismo haya sido evacuada enteramente.

El azoato de plata puede obtenerse disolviendo la plata pura en un esceso de ácido azótico y abandonando el líquido á la evaporacion. Puede sustituir á la plata pura la que se emplea en las artes, que no es mas que una aleacion de este metal y de cobre. Tratada con ácido azótico produce una disolucion azul que contiene á la vez azoato de cobre y de plata.

Se evapora hasta sequedad y se calienta el resíduo hasta que se funda; á esta temperatura el azoato de plata no esperimenta ninguna alteracion, mientras que el cobre se descompone. Se reconoce que la descomposicion de esta sal es completa, cuando disolviendo una pequeña cantidad de este producto en agua y añadiendo al líquido un esceso de amoniaco, no toma este último color azul. Cuando ha llegado á este término se deja enfriar la materia, se disuelve en agua para separar el óxido de cobre y se evapora hasta que cristalice.

El azoato de plata se descompone fácilmente á la luz bajo la influencia de las materias orgánicas. Asi es que una gota de una disolucion de esta sal, produce un color pardo rojizo en la superficie de la piel. Está propiedad se utiliza para marcar el lienzo de un modo indeleble.

Hirviendo una disolucion de azoato de plata con plata muy dividida, tal como la que se obtiene por precipitacion, se disuelve una gran proporcion de

este metal. Probablemente se forman en esta circunstancia compuestos análogos á los que produce el azoato de plomo cuando se pone en digestion en caliente con plomo metálico (§ 808).

La composicion del azoato de plata se espresa por la fórmula:

$$AzO^5,AgO.$$

Esta sal se disuelve en el amoniaco y forma un compuesto cristalizado cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$AzO^5,AgO+3AzH^3.$$

§ 881. El *sulfato de plata* se obtiene hirviendo plata metálica con ácido sulfúrico concentrado, se desprende ácido sulfuroso, al mismo tiempo que se deposita sulfato de plata en forma de un polvo blanco cristalino. Siendo esta sal poco soluble, sobre todo en frio, puede obtenerse por doble descomposicion echando ácido sulfúrico ó sulfato de sosa en una disolucion hirviendo de azoato de plata: por enfriamiento del líquido se depositan cristales prismáticos. El agua hirviendo apenas disuelve $^1/_{100}$ y es mucho menos soluble en agua fria. Su composicion se espresa por la fórmula:

$$SO^3,AgO.$$

Esta sal se disuelve fácilmente en el amoniaco; la disolucion abandona por evaporacion cristales, cuya fórmula es:

$$SO^3,AgO+2AzH^3.$$

En el sulfato y azoato de plata amoniacal puede admitirse la existencia de dos bases particulares, como derivadas del óxido de amonio por la sustitucion del amonio y la plata á un número igual de equivalentes de hidrógeno. En este caso podrian formularse estas sales del modo siguiente:

$$\text{Azoato de plata amoniacal. } AzO^5,AgO+3AzH^3=AzO^5,Az\left\{\begin{array}{l}H\\AzH^4\\AzH^4O\\Ag\end{array}\right.$$

$$\text{Sulfato de plata amoniacal. } SO^3,AgO+2AzH^3=SO^3,Az\left\{\begin{array}{l}H^2\\AzH^4,O.\\Ag\end{array}\right.$$

La segunda de estas bases es análoga á la que contiene el sulfato de cobre amoniacal, cuya composicion se representa por la fórmula:

$$SO^3,CuO,2AzH^3+HO$$

y que puede escribirse del modo siguiente:

$$SO^3,Az\left\{\begin{array}{l}H^2\\AzH^4,O+HO\\Cu.\end{array}\right.$$

FOTOGRAFÍA.

§ 882. Desde principios de este siglo trataron muchos físicos de fijar por medio de las sales de plata convenientemente elejidas, las imágenes que se formaban en el foco de la cámara oscura. Todas estas tentativas no produjeron resultado hasta 1839, época en que Daguerre demostró que una placa de plata cubierta de una capa apenas sensible de yoduro de este metal, se modificaba mas ó menos profundamente segun la intensidad mayor ó menor de los rayos luminosos que obraban sobre ella. En las partes fuertemente iluminadas, el yoduro de plata esperimenta una modificacion profunda; queda intacto en las sombras, y débilmente atacado en las medias tintas.

Cuando se saca de la cámara oscura la placa, contiene la imágen, pero es invisible: para hacerla aparecer es necesario esponerla á la accion de los vapores mercuriales, que amalgamándose con las partes atacadas forman claros que corresponden á las partes iluminadas, mientras que aquellas en que el yo-

duro ha quedado intacto no reaccionan sobre el mercurio. Basta ahora para obtener la imágen quitar este yoduro que no ha sido atacado, cuyo resultado se consigue lavando la placa con una disolucion de hiposulfito de sosa que disuelve con facilidad el yoduro de plata.

Como esta capa delgada de yoduro de plata depositada en la superficie de la placa por su esposicion á la accion de los vapores de yodo durante el espacio de algunos minutos, no tenia una gran impresionabilidad, habia necesidad de dejar espuesta por bastante tiempo la placa en el foco de la cámara oscura para obtener una imágen bien clara.

Despues se ha tratado de perfeccionar este método haciendo intervenir sustancias propias para determinar la formacion de la imágen en un tiempo mucho mas corto. Estas últimas, á que se dá el nombre de *sustáncias aceleratrices*, consisten especialmente en cloro, bromo y cloruro de yodo: y se emplean en forma de vapores sometiendo á su accion la placa yodurada. El uso del vapor de bromo presenta tal ventaja, que permite reducir á $1/_{60}$ el tiempo que se emplea cuando se opera con las antiguas placas yoduradas. La intervencion de estas sustancias aceleratrices ofrece sobre todo una gran ventaja cuando se trata de hacer retratos. Se dá mucha mayor fijeza á la imágen haciendo obrar sobre ella ciertas sales de oro, y especialmente el hiposulfito doble de oro y sosa.

Las placas metálicas presentan un reflejo desagradable que no permite ver claramente el objeto sino cuando se mira bajo cierto ángulo de incidencia, por lo cual se ha tratado de sustituir á la fotografía sobre placa la fotografía sobre papel. Aquí la operacion se divide en dos partes: en la primera se obtiene una prueba negativa, es decir, en la que los claros están representados por oscuros y estos por claros: en la segunda se obtiene una prueba positiva, con la que aparecen los objetos en su posicion natural. Para preparar estos papeles fotogénicos pueden emplearse diversas fórmulas: una de ellas consiste en sumerjir el papel en una disolucion compuesta de 1 parte de azoato de plata en 30 de agua dejándolo en ella por dos ó tres minutos. En seguida se saca y se sumerje en un líquido que contenga 1 parte de bromuro de potasio y 25 de yoduro del mismo metal para 260 de agua. En la superficie del papel se forma una mezcla de yoduro y de bromuro de plata, y cuando está completamente seco se coloca en el foco de la cámara oscura. Despues de una esposicion mas ó menos prolongada, la sal de plata es atacada en todas las partes espuestas á la luz, mientras que las que están á la sombra quedan intactas. Al salir de la cámara oscura se moja la hoja con una disolucion de ácido gálico, y despues se pasa por otra de bromuro de potasio á fin de arrastrar toda la sal de plata que queda intacta. Se ve, pues, que la prueba preparada de este modo produce el objeto representado *á la inversa*.

Para obtener el papel positivo se sumerje primero en una disolucion de cloruro de sódio y despues en otra de azoato de plata. Una vez que se haya obtenido este papel, nada mas fácil que producir una prueba positiva: basta para ello colocar por el lado impresionado por la luz la prueba negativa sobre la superficie del papel positivo que se haya preparado, y despues esponerle entre dos cristales á la accion de los rayos lumínicos. La luz que atraviesa los claros ejerce su accion sobre el cloruro de plata depositado en la superficie del papel mientras que no atraviesa los oscuros. En seguida se lava la imágen con hiposulfito de sosa y se trata con sustancias á propósito para fijarla. De este modo la segunda imágen dá una representacion fiel del objeto.

ESTRACCION DE LA PLATA.

§ 883. La plata se encuentra mas comunmente en la naturaleza en estado de sulfuro ya libre, ya combinado, ó mezclado con sulfuros de cobre, de plomo,

de hierro, de arsénico, de antimonio, etc., diseminados todos en rocas cuarzosas. Pueden emplearse para el tratamiento de los minerales de plata dos métodos distintos, á saber: el método por copelacion y el de cloruracion.

El primero se aplica á las galenas y ya le hemos indicado sumariamente al tratar de la estraccion del plomo § 816; no volveremos por lo tanto á hablar de él.

El de cloruracion tiene por objeto transformar el sulfuro de plata de los minerales en cloruro: en seguida se descompone este cloruro, sea por el mercurio que separando los dos elementos de la combinacion forma con el cloro un cloruro y con la plata una amalgama de la que se saca este metal por destilacion; sea por medio del hierro que se apodera del cloro y precipita la plata.

Agitando la masa con mercurio, la plata se disuelve enteramente y puede separarse por destilacion como anteriormente.

El primer método que se practica en América se ejecuta siempre en frio y la cloruracion y amalgamacion marchan simultáneamente. En el segundo, designado con el nombre de *método sajon* y que se practica en Freyberg, se hace intervenir el calor: ademas la cloruracion y la amalgamacion constituyen dos operaciones separadas.

§ 884. Para estraer la plata por el método americano se comienza por reducir los minerales á polvo fino, con los que se forman montones de 500 á 600 quintales sobre una área enlosada; se humedecen con agua añadiendo algunas centésimas de sal marina y despues se hacen pisar por caballos para dar homogeneidad á la masa. Al cabo de algunos dias se añade 1 centésima de una pirita de cobre tostada, á la que se dá el nombre de *magistral*, y que no obra mas que por el sulfato de cobre que contiene: se hace pisar de nuevo la masa y despues se añade cierta porcion de mercurio.

El operario se guia por el aspecto que toma este metal para juzgar de la marcha de la amalgamacion. Si la superficie de esta amalgama presenta un color agrisado y el metal se reune fácilmente, la operacion marcha bien. Si el mercurio se reune dificilmente y su color es oscuro, es señal de que hay un esceso de magistral, es necesario añadir una pequeña cantidad de cal para neutralizar sus efectos perjudiciales. Si, por el contrario, el mercurio conserva su limpieza, es una prueba de que la operacion no marcha bien y en este caso es preciso añadir magistral. Al cabo de un tiempo, que varía de quince á treinta dias, se añade nueva cantidad de mercurio y despues otra tercera, procediendo en seguida al lavado, operacion que tiene por objeto separar la amalgama de las materias que en estado de barro le acompañan. Se filtra luego la amalgama líquida por telas gruesas y se destila la sólida que queda por residuo. En este modo de estraccion se pierden unos 130 quilógramos de mercurio por cada 100 de plata que se recoje.

§ 885. La teoría de este procedimiento puede establecerse del modo siguiente. El cloruro de sódio y el sulfato de cobre se descomponen recíprocamente dando orígen á sulfato de sosa y á protocloruro de cobre: este cede la mitad de su cloro á la plata que puede existir libre en el mineral pasando al estado de sub-cloruro. Por su reaccion sobre el sulfuro de plata dá orígen á sulfuro de cobre y á una nueva proporcion de cloruro de plata; facilitando la sal marina con su presencia estas reacciones. En efecto, disolviendo el cloruro de plata le hace mas fácil de descomponer por el mercurio: y disolviendo el subcloruro de cobre exalta sus propiedades reductrices.

El protocloruro de cobre hace por consiguiente pasar la plata al estado de cloruro abandonando la mitad de su cloro: reducido al estado de subcloruro reacciona sobre el cloruro de plata y pone en libertad el metal: el mercurio por su parte se amalgama directamente con la plata que encuentra libre, é indirectamente con la que está en estado de cloruro cuya descomposicion va operando gradualmente.

Tal es el procedimiento que por primera vez empleó Bartolomé de Medina, en 1557, y que aun se sigue en el dia á pesar de todos sus defectos. Se han hecho repetidas tentativas ya para modificarle en algunas de sus partes, ya para cambiarle radicalmente, y hasta ahora ninguna de ellas ha dado resultado satisfactorio. Lo que tiene de notable este procedimiento es no exijir la intervencion de ningun combustible.

§ 886. El método sajon se propone como el americano transformar la plata de los minerales en cloruro: para conseguirlo se tuestan los minerales pulverizados con un 10 por 100 de su peso de sal marina, añadiendo cierta cantidad de pirita de hierro en caso de faltar esta. Por la accion simultánea del calor y del aire los sulfuros se transforman primero en sulfatos y despues se descomponen produciendo ácidos sulfuroso y sulfúrico: este último obra sobre el cloruro de sódio y origina ácido clorídrico libre que transforma los metales en cloruros. Se pulveriza despues la materia tostada, y se introduce en toneles de madera reforzados con aros y travesaños de hierro: se añade agua en cantidad del tercio del peso del mineral tostado, poco mas ó menos, y como una décima parte de pedazos de palastro, y se hacen mover mecánicamente los toneles, empezando por hacerlos girar suavemente durante dos horas; despues se examina el estado y consistencia de la masa cenagosa que contienen. Si está muy compacta, se le añade agua; y si está muy líquida, se introduce una cantidad conveniente de mineral tostado. El objeto de este segundo período de la operacion es reducir el sesquicloruro de hierro al estado de protocloruro, que verificándose mas tarde á espensas del mercurio ocasionaría una pérdida sin utilidad alguna. Entonces se echa en cada tonel un peso de mercurio igual al de la mitad del mineral, y se vuelve á poner en movimiento el aparato. A las 20 horas se hacen parar los toneles y se llenan enteramente de agua, haciéndolos girar de nuevo disminuyendo su velocidad. La amalgama se separa entonces fácilmente del barro, que está mas suelto. Se dá salida á la amalgama abriendo una compuerta, se lava y se la echa en una especie de mangas de tela, por las que filtra el mercurio líquido, quedando en ellas una amalgama pastosa compuesta de cerca de 5 partes de mercurio y una de plata. Calentándola convenientemente, el mercurio se separa volatilizándose.

El hierro desempeña una parte muy principal en el procedimiento sajon; pues facilita la amalgamacion reduciendo el cloruro de plata: sin su intervencion, el mercurio sería como en el método americano el agente reductor, de lo que resultaria pérdida de tiempo y de mercurio á la vez. El producto en plata es mayor: y sin embargo, este método no podria aplicarse en el laboreo de las minas del nuevo mundo por la escasez de combustible.

§ 887. De algunos años á esta parte, y solo en ciertas localidades, se tratan los minerales de plata por la vía húmeda y sin intervencion del mercurio: pero estos procedimientos, practicados en muy pequeña escala, ofrecen escasa importancia para que entremos en detalles respecto de ellos.

ALEACIONES DE PLATA.

§ 888. Rara vez se emplea sola la plata: pues en razon de su poca dureza, se deformarian y desgastarian demasiado pronto por el roce los utensilios, monedas y medallas fabricados con ella.

Unida con diversos metales forma aleaciones de que se saca muy buen partido en las artes.

El cromo, el hierro y el cobalto no parece que son susceptibles de alearse con la plata: por lo menos, cuando se calientan con este metal sea cualquiera la proporcion empleada, solo resulta una masa heterogénea en la que se halla diseminada la plata en forma de granalla.

Las aleaciones de platino y de plata son menos blancas y dúctiles que esta: el ácido azótico las ataca y disuelve completamente el platino, propiedad digna de notarse cuando se sabe que este ácido no ejerce accion sobre el platino aislado.

Poniendo mercurio en una copa y añadiendo nitrato de plata en disolucion diluida se separa paulatinamente la plata uniéndose al mercurio, con el que forma una amalgama cristalizada regularmente y á que los antiguos daban el nombre de *árbol de Diana*.

El cobre, es entre todos los metales, con el que constituye la plata sus aleaciones mas importantes, pues que sirven para la fabricacion de la moneda y los diferentes objetos de joyería. La adicion del cobre á la plata se hace con el objeto de volverla menos alterable y mas dura.

Las aleaciones usadas mas comunmente en Francia tienen diferentes proporciones segun aparece del estado siguiente:

	PLATA.	COBRE.	TOLERANCIA.
Moneda.	900	100	0,002
Medallas	950	50	0,002
Vajilla y platería	950	50	0,005
Bisutería	800	200	0,005

§ 889. Teniendo la plata un valor comercial de bastante consideracion, déjase conocer la importancia que se ha debido dar á los procedimientos capaces de determinar con la mayor aproximacion la cantidad de plata que encierra una aleacion.

La análisis de las aleaciones de plata y de cobre puede hacerse por uno de dos métodos: ó por la vía seca, y entonces recibe el nombre de *copelacion*, ó por la vía húmeda; procedimiento que se funda en precipitar la plata de sus disoluciones.

La análisis por copelacion estriba en la propiedad que tiene la plata de no oxidarse al aire á la temperatura de fusion y de no producir vapores perceptibles á la misma, al paso que en idénticas circunstancias el cobre se oxida completamente. Pero para obtener la separacion total de este metal en estado de óxido, es necesario añadir plomo á la operacion; el cual bajo la influencia simultánea del calor y del aire se transforma en litargirio, sustancia dotada de la propiedad de disolver el óxido de cobre. La operacion se practica en una capsulita de fosfato de cal á la que se denomina *copela*. El óxido de plomo tiene la propiedad de ser absorvido por la copela arrastrando consigo el óxido de cobre formado, mientras que la plata queda en estado metálico en la copela formando un boton. La cantidad de plomo que se debe añadir á la aleacion debe estar en relacion directa con la de cobre. En efecto, es menester que despues que el litargirio haya disuelto el óxido de cobre que se forma al mismo tiempo que él, presente bastante fluidez para infiltrarse por la copela, sin lo cual el litargirio cubriria el metal deteniéndose la oxidacion y fallaria el ensayo, en cuyo caso se dice *que se ha ahogado*.

El ensayo por copelacion se hace ordinariamente sobre un gramo de aleacion: la esperiencia ha demostrado que es preciso añadir á este peso segun el diverso título del metal las cantidades siguientes de plomo:

TÍTULO DE LA ALEACION.	PLOMO NECESARIO PARA AFINAR UN GRAMO DE PLATA.
Plata á 1000	gr. 0,5
» 950	3,0

Plata á	900	gr. 7,0
»	800	10,0
»	700	12,0
»	600	14,0
»	500	de 16 á 17
»	400	
»	300	
»	200	
»	100	

§ 890. Por lo comun se conoce aproximadamente la cantidad de plata contenida en la aleacion cuyo título exacto se quiere determinar, haciendo un ensayo al 1|10, es decir, operando sobre 1 decígr. de la aleacion y copelando con 1 gr. de plomo. Se procederá, pues, á la análisis añadiendo al gramo de aleacion que se quiere ensayar el peso de plomo que indica la tabla anterior. Si, por ejemplo, se trata de analizar una moneda, se introducirán en la copela calentada al calor rojo 7 gr. de plomo y se añadirá el gramo de aleacion envuelto en un papel. La copelacion se ejecuta en un horno particular que se llama *horno de copela*, que no es mas que un horno comun de reverbero en cuyo laboratorio sé introduce una mufla destinada á contener las copelas. Esta mufla es de arcilla y su figura la de una caja en forma de medio cilindro abierta por su estremidad anterior y cerrada por la opuesta. En sus costados tiene unas pequeñas hendiduras longitudinales para que el aire circule libremente por su interior; para activar mas la temperatura se pone ordinariamente un cilindro de palastro sobre el horno de reverbero. Lleno el horno de coke hecho áscua, se colocan en la mufla las copelas de ensayo, y cuando tiene la temperatura conveniente se pone la cantidad de plomo indicada en la tabla anterior. Luego que el metal está en plena fusion se introduce con una tenacilla el gramo de aleacion envuelto en un papel, que descomponiéndose reduce la pequeña cantidad de óxido de plomo que podria haberse formado en la superficie del baño. Por este medio se obtiene una aleacion triple perfectamente líquida á la temperatura de la mufla, y que abandonada en esta atmósfera oxidante se altera con rapidez; el plomo se oxida transformándose en litargirio que disuelve el protóxido de cobre formado simultáneamente y se infiltra por la copela, al paso que la plata queda en forma de un boton metálico. Mientras dura la oxidacion se cubre la superficie del baño de una película y de globulitos de óxido fundido que se agitan en él con gran velocidad. En el momento en que van á desaparecer los últimos vestigios de los metales oxidables se deja ver en la superficie del glóbulo metálico un fenómeno de irisacion, al que no tarda en seguir el *relámpago*, y esta es la señal de estar terminada la operacion. Entonces se debe ir atrayendo gradualmente la copela hácia la boca de la mufla, porque si se enfriase repentinamente podria saltar fuera parte de la plata, *vejetaria* el metal, como suele decirse, y fallaria el ensayo. Fácilmente se reconoce si se ha producido este fenómeno, porque entonces el boton presenta en su superficie asperezas que imitan una especie de vejetacion. Enfriadas las copelas el ensayador las coloca por órden en un tablero dividido en cajoncitos.

Para considerar como bien hecho un ensayo debe presentar los caractéres siguientes: el boton no ha de estar muy adherido á la copela: la superficie que está en contacto de la copela debe ser mate pero unida, mientras la superior se ha de manifestar lisa y brillante.

La temperatura del horno influye sobremanera en la copelacion: pero por bien que se haya operado con las mejores condiciones, los botones de ensayo no representan jamás el título exacto de las aleaciones de plata y de cobre, sino que constantemente dan un título de 1 á 5 milésimas mas bajo, segun la temperatura y segun tambien los respectivos títulos. La imperfeccion del procedi-

miento de ensayo por copelacion ha motivado la formacion de una tabla de compensacion, que representa en milésimas solo una parte de la pérdida esperimentada en la plata, en razon de que las copelas absorven cerca del doble de la pérdida que resulta: porque los botones de ensayo no pueden afinarse jamás perfectamente y retienen siempre una cantidad de cobre y de plomo que representa la mitad de la pérdida real que ha tenido lugar durante la copelacion.

Deseando evitar este inconveniente, ideó Gay-Lussac en 1828 sustituir al ensayo por copelacion el método por la vía húmeda que permite apreciar con seguridad, y sin mas diferencia que media milésima, la cantidad de plata contenida en una aleacion.

§ 891. Este método sencillo y rigoroso se funda á la vez en la insolubilidad del cloruro de plata, en la solubilidad del de cobre, y en la aplicacion de licores graduados ó titulados.

Si disolvemos plata pura en ácido azótico y añadimos un ligero esceso de una disolucion de cloruro de sódio, se precipita la plata totalmente. Si en vez de plata pura emplcamos una aleacion de este metal y de cobre, se produce el mismo fenómeno: la plata se precipita en totalidad, siempre que la cantidad de cloruro de sódio sea suficiente; y el cobre queda todo disuelto en el líquido.

Ahora bien: tanto la esperiencia directa como los cálculos de equivalentes demuestran, que para precipitar un gramo de plata pura, se necesitan gr. 0,541 de cloruro de sódio tambien puro. Luego, si disolvemos 1 gramo de aleacion monetaria en un esceso de ácido azótico y añadimos al líquido otro gramo de cloruro de sódio, quedarán en el líquido gr. 0,0541 de este cloruro que no habrán servido si realmente la ley ó título de la plata es de 900 milésimas. Para que hubiesen de servir por completo los gr. 0,541 de sal marina, seria necesario añadir un peso tal de aleacion que suponiéndola de determinada ley contuviese 1 gramo de plata pura.

Consideremos el caso de la aleacion monetaria, en la que sabemos que el título legal es de 900 milésimas, con la tolerancia de dos milésimas mas ó menos: de donde se sigue que para ser de recibo la aleacion no debe bajar su ley de 898 milésimas. Supongamos por un momento que esta ley no sea mas que de 897 milésimas: pues bien, en tal hipótesis, el cálculo nos dice que se deberá tomar un peso de esta aleacion representado por

$$\frac{1000}{897} = \text{gr. } 1,1148$$

para que contenga exactamente un gramo de plata fina. Si, pues, disolvemos este peso de aleacion en 5 ó 6 gramos de ácido azótico y añadimos al líquido una disolucion de cloruro de sódio que contenga gr. 0,541 de esta sal, no deberá quedar en el líquido el menor vestigio de plata ni de cloruro de sódio, porque se han empleado tales proporciones de estos cuerpos que la descomposicion habrá sido completa.

§ 892. Para poder apreciar esta ley con todo el rigor posible se preparan en las casas de moneda dos disoluciones de sal, á saber:

1.ª Una disolucion normal que contenga gr. 541 de cloruro de sódio bajo el volúmen de un decílitro.

2.ª Otra disolucion décima, esto es, que contenga la misma cantidad de cloruro bajo el volúmen de un litro.

Síguese de aquí que un centímetro cúbico de esta última disolucion precipita rigorosamente 1 milígramo de plata.

Además se prepara una disolucion normal de plata, que en cada litro lleve 1 gramo de este metal puro disuelto en un esceso de ácido azótico. Si se trata de

ensayar una moneda se pesa gr. 1,1148 de ella, y se introduce en un frasco de cabida de 1/4 de litro poco mas ó menos con 5 ó 6 gramos de ácido azótico y se calienta en baño de maría para que se verifique la disolucion. Luego que esta es completa, se insufla aire para echar fuera los vapores nitrosos, y se añade 1 decílitro de disolucion normal valiéndose al efecto de una bombilla fijada de antemano, despues de lo cual se agita violentamente el frasco para que se aglomere el cloruro de plata y quede el líquido claro. Si la ley es superior á la que hemos supuesto, el líquido contendrá necesariamente plata, cuya proporcion se podrá determinar operando con la disolucion décima. Para ello, despues de aclarado el líquido por el reposo se le echa 1 centímetro cúbico de dicha disolucion: si se enturbia, se agita para aclararle y se añade otro centímetro, continuando de la misma manera hasta que una nueva adicion no le enturbie en lo mas mínimo. Supongamos que el cuarto centímetro no haya hecho mas que ponerle ligeramente opalino, y que el quinto no le haya alterado absolutamente; claro es que á no mediar alguna circunstancia fortuita, el cuarto centímetro solo habrá producido un efecto parcial: admitiremos, pues, que solo ha servido por mitad.

La hipótesis de que hemos partido no era por consiguiente exacta: en el peso de 1,1148 de aleacion que hemos disuelto en el ácido azótico, no habia solo 1 gramo de plata sino 1 gramo y 35 diezmilésimas: deduciremos, por lo tanto, la ley de la aleacion por medio de la proporcion siguiente:

$$1,1148 : 1,0035 :: 1000 : x \quad x = \frac{900,2}{1000}$$

Si el primer centímetro cúbico de disolucion décima no hubiese producido perturbacion alguna en el líquido, deduciríamos ó que la ley de la aleacion es de 897 milésimas justas ó que es inferior y desde luego debe desecharse. Si no obstante se quiere determinar su verdadera ley habria que operar del modo siguiente:

Se debe evitar siempre el uso del nitrato de plata para terminar la operacion y determinar la ley, porque en efecto, con este reactivo se aclaran con mucha dificultad los líquidos, y hay peligro de que resulte casi siempre una ley inferior.

Por lo que en el caso de que el líquido claro no precipite con la disolucion décima de sal marina, no se debe tratar jamás de terminar la operacion añadiendo centímetro á centímetro un licor décimo de plata: sino que se deberán añadir de una vez ocho ó diez centímetros para poder volver al tratamiento de la disolucion décima de sal muy poco á poco, y terminar el ensayo con este reactivo.

Supongamos que en este caso haya sido necesario añadir sucesivamente hasta cinco divisiones de la disolucion de sal, se deducirá que la última no habrá hecho efecto alguno y que la penúltima solo ha servido por mitad: de modo que en el peso 1,1148 de aleacion que se ensaya, no habia en realidad mas que gr. 1,0035 de plata pura ó sean gr. 0,9965. Deduciremos, pues, como en el caso anterior la verdadera ley mediante la proporcion siguiente:

$$1,1148 : 0,9965 :: 1000 : x \quad x = \frac{894,8}{1000}$$

Cuando hay que hacer muchos ensayos, como sucede en las casas de moneda, se tiene un depósito de cabida de 100 lit. en el que se introduce el licor normal. Este depósito (fig. 78) R, estañado por su interior, tiene su tapadera para impedir la evaporacion que modificaria el título ó grado del líquido: un tubo de Mariotte *tt'* es el único que permite la entrada del aire. Colocado este depósito en un sitio alto del laboratorio, comunica por medio de un tubo encorvado

en ángulo recto con la bombilla *p* que cabe exactamente un decílitro de licor normal: en el brazo vertical del tubo se coloca un termómetro. La pieza metálica que reune este tubo con la bombilla tiene dos llaves de fuente *r* y *r'* de las que una establece la comunicacion con el aire esterior y la otra con el tubo por donde corre la disolucion.

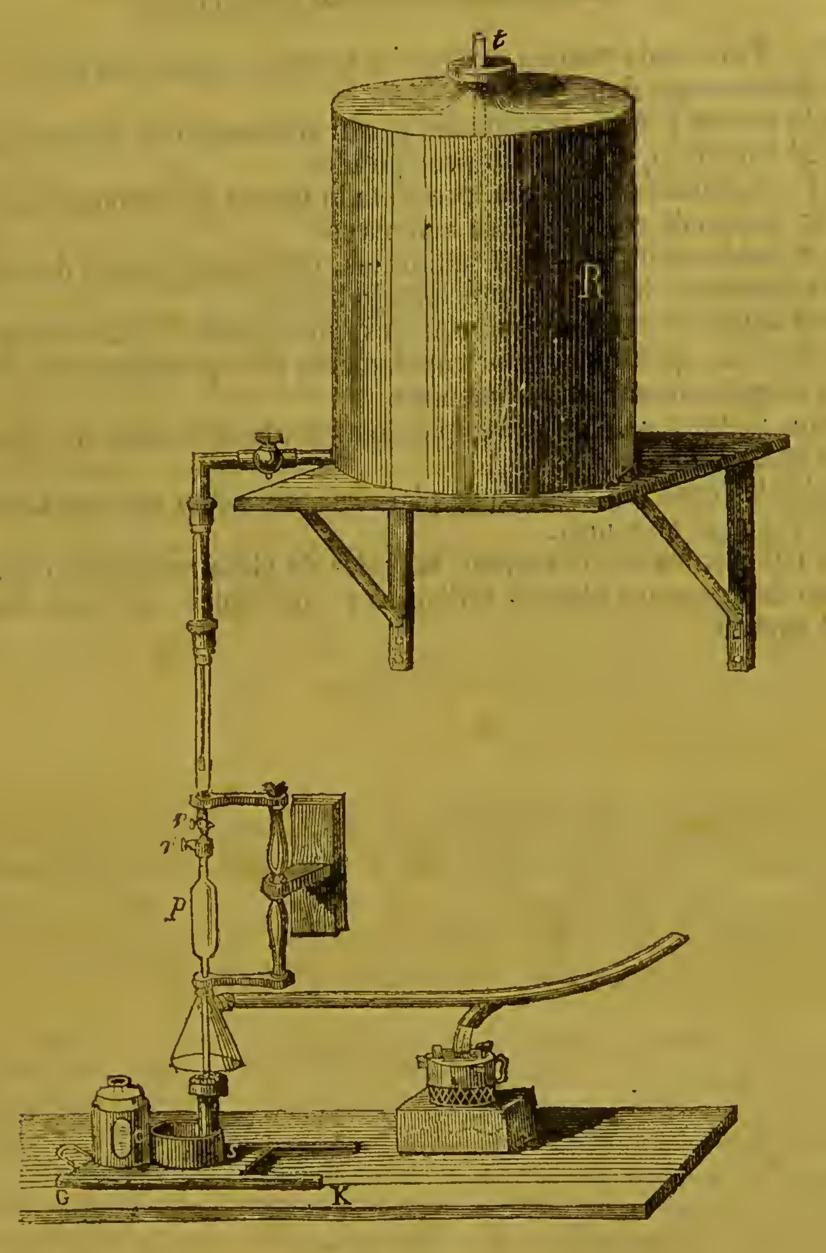


Figura 78.

Despues de enfriarse la disolucion azótica de la aleacion se introduce el frasco que la contiene en el hueco C destinado al intento en el sustentáculo S y se le empuja por las correderas GK hasta que su boca esté debajo de la bombilla que debe haberse lavado de antemano y estar ya cargada. Se vácia esta en el frasco despreciando la última gota que queda adherida á su estremidad, porque la cavidad de la bombilla está calculada de modo que quepa justamente un decílitro de líquido corriendo á chorro lleno.

Cuando hay que hacer muchos ensayos se colocan los frascos en un sustentáculo circular que tiene varios huecos para otros tantos frascos y que está col-

gado á la estremidad de un muelle de acero. Lúego que están llenos los frascos se tapan y el ensayador sacude fuertemente por algunos minutos todo el sustentáculo, operacion que le permite la elasticidad del muelle, hasta que los líquidos se aclaren enteramente.

CARACTÉRES DE LAS SALES DE PLATA.

§ 893. Color nulo cuando el ácido es incoloro: sabor metálico.

Sus disoluciones dan:

Con la potasa y sosa, precipitado pardo aceitunado de óxido de plata:

Con el amoniaco, no forman precipitado:

Con los carbonatos alcalinos, precipitado blanco de carbonato de plata soluble en un esceso de carbonato de amoniaco.

Con el ácido sulfídrico y los sulfidratos, precipitado negro de sulfuro.

Con el prusiato de potasa, precipitado blanco:

Con el ácido clorídrico y los cloruros, precipitado blanco requesonado de cloruro de plata, que toma color rápidamente por su esposicion á la luz, y se disuelve completamente en el amoniaco:

Con los yoduros solubles, precipitado amarillo de yoduro de plata que no se disuelve en el amoniaco:

Las disoluciones de las sales de plata se precipitan con una lámina de cinc, de cobre y por el mercurio.

A la llama interior del soplete, las sales de plata mezcladas con el carbonato de sosa dan granitos blancos brillantes y maleables sin dejar baño alguno sobre el carbon.

LECCION CUADRAGÉSIMA-CUARTA.

ORO, PLATINO.

Preparacion y propiedades del oro puro.—Combinaciones del oro con el oxígeno.—Oxídulo.—Sesquióxido.—Púrpura de Casio.—Sulfuros de oro.—Cloruros de oro.—Cianuros de oro.—Aleaciones de oro.—Ensayo de las aleaciones de oro.—Método por la piedra de toque.—Encuartacion.—Procedimientos del dorado.—Dorado con el mercurio.—Dorado al temple.—Dorado galvánico.—Afinado de los metales preciosos.—Caractéres de las sales de oro.—Estraccion y propiedades del platino.—Oxidos de platino.—Sulfuros de platino.—Cloruros de platino.—Bases platinadas de Reiset.—Sales de platino.—Caractéres distintivos de las sales de platino.

ORO.

§ 894. El oro tal cual se halla en el comercio jamás está puro, y como no podria emplearse solo por ser muy blando, se alea generalmente con otros metales y principalmente con la plata y el cobre. Por una parte lo raro que es y su hermoso color é inalterabilidad por otra, han hecho que algunos químicos le consideren como el rey de los metales, es decir, como el mas perfecto; de aquí sus tentativas multiplicadas para verificar la transmutacion de los metales en oro.

Puede sacarse en estado de pureza de las monedas ó de las alhajas; para lo cual se disuelven en agua régia y despues se evapora la disolucion hasta sequedad para desalojar el ácido en esceso. El resíduo se vuelve á tratar con agua cargada de ácido clorídrico, y despues de haber filtrado la disolucion con objeto de separar el cloruro de plata se trata con un esceso de sulfato de protóxido de hierro. El oro se precipita entonces en forma de un polvo pardo; se decanta el líquido que sobrenada y se reemplaza con ácido clorídrico que se deja permanecer por algun tiempo en contacto del precipitado. Por último se recoje sobre un filtro, se lava y en seguida se funde con nitro y borax en un crisol en cuyo fondo se reune formando un boton.

M. Levol aconseja que se añada á la disolucion de oro un esceso de cloruro de antimonio disuelto en una mezcla de ácido clorídrico y agua: el oro se precipita al cabo de algunas horas en forma de laminitas coherentes que se reunen rápidamente. Se lava el depósito como anteriormente con ácido clorídrico y despues con agua destilada, y por último se funde con nitro y borax.

§ 895. Cuando está puro el oro tiene un color amarillo característico.

Es el mas maleable y mas dúctil de todos los metales: 5 centígr. de oro pueden estirarse formando un alambre de 162 metros de longitud y puede redu-

cirse á hojas de $\frac{1}{1000}$ de milímetro de espesor. En este estado es trasparente y deja pasar una luz verde. Un hilo de oro de 64 centímetros de longitud y $\frac{3}{5}$ de milímetro de diámetro puede sostener sin romperse un peso de 8 quilógramos. Su densidad es 19,5. Se funde á una temperatura próxima á 1100 gr. del termómetro de aire. Puede calentarse á la temperatura mas elevada que producen las mejores forjas sin que desprenda vapores sensibles; pero si se hace atravesar por él la descarga de una fuerte batería eléctrica ó se le pone entre los dos carbones que terminan la estremidad de los conductores de una fuerte pila galvánica, se volatiliza hasta el punto de que una hoja de plata colocada á alguna distancia se pone dorada, y un papel puesto en las mismas circunstancias se cubre de un polvo de oro muy dividido que le tiñe de pardo. Es susceptible de cristalizar por fusion: si se deja enfriar lentamente una gran masa de oro y se decanta la parte que queda líquida despues de solidificarse los bordes, los cristales que se forman afectan la forma de pirámides cortas de 4 caras. Frecuentemente se halla el oro nativo en cristales perfectamente determinados.

El oro precipitado por la vía húmeda tiene un color pardo que varía sin embargo segun el método que se emplée para verificar la precipitacion. Comprimido fuertemente se suelda como el hierro y el platino. Fundido con borax tiene color mas bajo que cuando se funde con nitro ó sal marina.

El oxígeno no tiene accion sobre el oro á ninguna temperatura. El ácido sulfídrico no le empaña. Los ácidos sulfúrico, azótico y clorídrico no le alteran: los dos últimos reunidos, formando el agua régia, le disuelven con mucha facilidad produciendo sesquicloruro de oro Au^2Cl^3. Si se añade al ácido clorídrico una sustancia que sea susceptible de hacerle abandonar cloro, tal como el bióxido de manganeso y el peróxido de plomo, se disuelve el oro. El cloro y el bromo le atacan rápidamente aun en frio, el yodo solo obra sobre él muy débilmente.

Los álcalis cáusticos no le atacan aun bajo la influencia de una temperatura elevada con tal que no intervenga el oxígeno; en este caso se forma un aurato.

El dorado del vidrio y la porcelana se ejecuta con el oro muy dividido: para lo cual se precipita su disolucion por el sulfato de protóxido de hierro.

En forma de hojas muy delgadas se emplea para dorar la madera.

OXÍDULO DE ORO.

§ 896. El oxídulo de oro se prepara tratando el subcloruro de oro con una disolucion diluida de potasa cáustica, teniendo cuidado de que no se eleve la temperatura. Se presenta en forma de precipitado negro violáceo que se separa por filtracion. Tambien se obtiene añadiendo al azoato de protóxido de mercurio una disolucion de cloruro de oro privada de ácido mediante evaporacion prévia hasta sequedad. Si al cloruro de oro se añaden infusiones vejetales ó ácidos orgánicos á que se haya añadido un esceso de potasa cáustica, se forma igualmente un precipitado de oxídulo de oro.

El protóxido de oro en estado de hidrato es un polvo de color violado intenso; desecado tiene el mismo aspecto que la púrpura de Casio. A + 25° se descompone en oxígeno y oro metálico. La luz solar le descompone con mucha rapidez. Es insoluble en agua.

Los oxácidos no tienen accion sobre él; el ácido clorídrico le descompone en oro metálico y en sesquicloruro Au^2Cl^3. El amoniaco produce un precipitado violado que detona, pero con menos fuerza que el oro fulminante ama-

rillo. Las propiedades de este cuerpos son, por otra parte, muy poco conocidas.

La composicion de este óxido se representa por la fórmula:

$$Au^2O.$$

SESQUIÓXIDO DE ORO.

§ 897. Este óxido, que generalmente se designa con el nombre de *ácido áurico*, en virtud de la propiedad que posee de unirse á las bases, se prepara poniendo en digestion una disolucion de sesquicloruro de oro con un ligero esceso de magnesia; el óxido, se precipita y se mezcla con el esceso de esta base; tratando esta mezcla con ácido azótico que disuelve la magnesia sola, se obtiene sesquióxido de hierro puro.

En estos últimos años, M. Fremy ha propuesto preparar el sesquióxido de oro por un procedimiento mucho mas sencillo y mas cómodo que consiste en hervir el cloruro de oro con potasa en esceso hasta que el líquido esté en parte decolorado y tratar en seguida la disolucion con un esceso de ácido sulfúrico. Se produce un precipitado de sesquióxido de oro, que disolviéndole en ácido azótico concentrado y añadiendo agua á la disolucion, se precipita de nuevo: debe lavarse hasta que no contenga ningun vestigio de ácido.

El sesquióxido de oro hidratado tiene el aspecto de un polvo, unas veces amarillo y otras pardo; calentado á + 100° cambia de color y se vuelve negro; á 250° se descompone en oro metálico y oxígeno.

Es un cuerpo bastante instable que se descompone rápidamente á la luz solar y tambien en la oscuridad cubriéndose de una película de oro. Se reduce por los ácidos orgánicos, el alcool etc., en oro y en oxídulo: frecuentemente se utiliza esta propiedad para producir este óxido: su fórmula es:

$$Au^2O^3.$$

El ácido clorídrico le disuelve transformándole en sesquicloruro. Los oxácidos no forman con él combinaciones definidas. No sucede lo mismo con la potasa y la sosa; pues que el sesquióxido de oro se combina con estas bases de cuya propiedad ha tomado el nombre de *ácido áurico*. La combinacion del ácido áurico con la potasa se separa por evaporacion en el vacío en forma de penachos sedosos. Esta sal se disuelve en gran proporcion en el agua tiñéndola de amarillo. Calentada al rojo se descompone en oro metálico desprendiendo oxígeno. Con el aurato de potasa es muy fácil obtener por doble descomposicion todos los auratos metálicos que son insolubles. La composicion del aurato de potasa cristalizado se representa por la fórmula:

$$Au^2O^3,KO+6HO.$$

Echando sulfito de potasa en aurato de la misma base se forma un precipitado amarillo cristalizado en largas agujas. Es una sal doble á que M. Fremy da el nombre de *aurosulfito de potasa*, y cuya fórmula es:

$$KO,Au^2O^3+4(KO,SO^2)+5HO.$$

Echando amoniaco en esceso en sesquicloruro de oro se forma un precipitado amarillo pardusco que lavado convenientemente y secado con lentitud en baño de maría, detona con violencia.

Poniendo en digestion el compuesto anterior con amoniaco en esceso á que se haya añadido potasa cáustica, el cloro que existia es desalojado por la potasa, y el precipitado toma un tinte mas pardo: despues de seco adquiere un color de púrpura. Deben tomarse las mayores precauciones para la preparacion de esta sustancia: á 100 grados detona con tal fuerza de esplosion que si la esperiencia se hace sobre una lámina metálica queda esta agujereada: tambien detona por el choque del martillo, algunas veces con el mas leve frote y

otras espontáneamente. Es, por lo tanto, un cuerpo que debe manejarse con muchas precauciones. M. Dumas le asigna la fórmula:

$$Au^2O^3,2AzH^3+HO.$$

PÚRPURA DE CASIO.

§ 898. Este producto, descubierto en 1683 por *Casio* que le dió su nombre parece ser un compuesto de oro, de estaño y de oxígeno. El mejor procedimiento para obtenerle consiste en disolver 20 gr. de oro en 100 gr. de una agua régia hecha con 4 partes de ácido cloridrico y 1 de ácido azótico: la disolucion evaporada hasta sequedad para desalojar el esceso de acido se trata con una cantidad de agua suficiente para formar un volúmen de 750 centímetros cúbicos: en el líquido se ponen algunas láminas de estaño y bien pronto se tiñe de color pardo, no tardando en depositarse un precipitado de hermoso color de púrpura. Cuando los líquidos conservan color pardo se les añade una disolucion concentrada de sal marina que produce entonces un nuevo precipitado.

Tratando en caliente el oxídulo de oro con el estannato de potasa se obtiene tambien un hermoso color de púrpura.

Estos dos procedimientos dan un producto, cuya composicion es constante y que se representa por la fórmula:

$$3(SnO^2),Au^2O,4HO.$$

Se emplea en la pintura sobre porcelana y para teñir los vidrios de color de rosa, de violeta ó de granate.

COMBINACIONES DEL ORO CON EL AZUFRE.

§ 899. El oro forma con el azufre dos combinaciones, una que corresponde al oxídulo y otra al sesquióxido.

El sulfuro de oro Au^2S se obtiene haciendo pasar una corriente de hidrógeno sulfurado por una disolucion hirviendo de cloruro de oro: se forma un precipitado pardo muy oscuro que se vuelve casi negro por desecacion. Este sulfuro, calentado al rojo, desprende vapores de azufre y deja por residuo oro.

§ 900. El sulfuro de oro, Au^2S^3, se obtiene haciendo pasar una corriente de hidrógeno sulfurado por una disolucion fria de cloruro de oro. Tambien se obtiene fundiendo juntos persulfuro de potasio con oro en esceso: la masa disuelta en agua y tratada con un ácido deja precipitar el sulfuro. Este precipitado es de color amarillo-pardo: calentado á un calor suave pierde su azufre. Se disuelve en la potasa cáustica abandonando oro metálico.

COMBINACIONES DEL ORO CON EL CLORO.

§ 901. Disolviendo oro en agua régia y evaporando la disolucion á una temperatura suave, se depositan por enfriamiento largas agujas de color amarillo claro que atraen la humedad del aire. Estos cristales constituyen un cloridrato de *sesquicloruro de oro ácido*. Si en vez de dejar cristalizar la disolucion se evapora hasta que se solidifique y empiece á desprender cloro: se cuaja por enfriamiento en una masa cristalina de color rojo intenso de *sesquicloruro de oro* que atrae la humedad del aire y se transforma en un líquido del mismo color.

El sesquicloruro de oro es soluble en alcool y en éter: este último tiene respecto de esta sal un poder disolvente mas considerable que el del agua; pues que echando éter en una disolucion acuosa de cloruro de oro y agitándola por algun tiempo, el éter se apodera de casi la totalidad de la sal disuelta en el agua. La disolucion del sesquicloruro de oro en éter conocida desde muy anti-

guo, se usaba en medicina con el nombre de *oro potable*. Esta disolucion etérea néutra sirve para dorar los objetos de acero; basta en efecto sumerjirlos en este líquido para que se cubran inmediatamente de una capa delgada de oro.

Los ácidos orgánicos descomponen el cloruro de oro produciendo oro metálico. Si el ácido está saturado por un álcali, la reduccion es mas pronta.

La fórmula del sesquicloruro de oro es:

$$Au^2Cl^3.$$

Calentando lentamente este producto, manteniéndole á la temperatura del estaño fundido y agitándole contínuamente hasta que no desprenda cloro, se obtiene un cloruro de oro que se representa por la fórmula:

$$Au^2Cl.$$

Este compuesto se presenta en forma de una masa salina blanca ligeramente amarillenta, insoluble en agua. Tratado con agua hirviendo se descompone instantáneamente.

§ 902. El sesquicloruro de oro forma con un gran número de cloruros metálicos verdaderos compuestos salinos, *cloro-sales*, en que desempeña el papel de ácido, y que se designan con el nombre de *cloro-auratos*.

COMBINACIONES DEL ORO CON EL CIANÓGENO.

§ 903. El cianuro de oro, Au^2Cy, se obtiene tratando una disolucion de cianuro doble de potasio y oro con ácido clorídrico en cantidad suficiente. La disolucion deja depositar cristales granujientos amarillos mientras se evapora. Al mismo tiempo se precipita cianuro de potasio que se separa por medio de lociones con agua; debiendo operar sin el contacto de la luz.

Tratando con ácido clorídrico diluido el cianuro de oro y de plata y teniendo cuidado de no descomponer el cianuro de plata; el de oro, Au^2Cy^3, se disuelve en el agua, y evaporando la disolucion en el vacío encima de una cápsula que contenga cal viva ó potasa cáustica, se obtiene un residuo amarillento, que vuelto á tratar con alcool y evaporada la disolucion alcoólica, cristaliza el cianuro en forma de tablas.

Estos dos cianuros forman con los demás cianuros metálicos sales dobles.

ALEACIONES DE ORO.

§ 904. El oro se une con muchos metales: aquí no examinaremos mas que las aleaciones que forma con el cloro y la plata. Estas aleaciones, mas fusibles que el oro puro, se emplean para fabricar monedas y alhajas.

Vamos á esponer en un cuadro la composicion de estas diferentes aleaciones manifestando la tolerancia que la ley les concede.

	LEY.	TOLERANCIA.
Moneda.	$\frac{900}{1000}$	$\frac{2}{1000}$
Medallas	$\frac{916}{1000}$	$\frac{2}{1000}$
Alhajas.	$\frac{750}{1000}$, $\frac{840}{1000}$, $\frac{920}{1000}$	$\frac{3}{1000}$

La soldadura de las alhajas de oro se hace con una aleacion de 5 partes de oro y una de cobre. Esta aleacion tiene un color que tira al rojo: resultado que se observa en todas las aleaciones en que la proporcion de cobre es algo considerable. Añadiendo al oro cierta cantidad de plata toma color verde: el oro verde de los plateros es en efecto una mezcla en que se hace entrar cierta cantidad de plata.

Se meten en color las alhajas, disolviendo el cobre que se halla en la superficie por medio de la operacion siguiente: se empieza por calentar los objetos al rojo oscuro, despues, cuando se hayan enfriado, se dejan por algun tiempo sumergidos en una pasta formada de nitro, alumbre, sal marina y agua. El cloro que queda libre disuelve el cobre, la plata y el oro, pero en menor cantidad este último. La operacion se termina pulimentando la superficie por medio de un bruñidor.

§ 905. Siendo muy considerable el precio del oro, fácilmente se concibe que ha sido preciso fijar por medio de una ley el título de estas aleaciones y buscar métodos de análisis de tal precision que pueda determinarse la proporcion de oro con la mayor aproximacion.

Las alhajas pequeñas no pueden ensayarse por el procedimiento que vamos á describir despues, sin destruirse enteramente: es preciso, por lo tanto, aplicar un método particular, por cuyo medio no sufran ningun deterioro. Para ello, se someten las alhajas á pruebas que sin que las alteren en lo mas mínimo, permitan al práctico determinar esta ley con la aproximacion de una centésima. Este método, que se designa con el nombre de *ensayo por el toque*, consiste en frotar el objeto sobre una piedra cuarzosa muy dura de color azul negruzco conocida con el nombre de *piedra de toque*, en la que deja una raya que permite que el ensayador juzgue aproximadamente su ley segun su color y la manera con que se conduce cuando se moja con una agua régia formada de 98 partes de ácido azótico de la densidad de 1,34 y de 2 partes de ácido clorídrico del comercio.

Con objeto de apreciar exáctamente la ley, los ensayadores usan una estrella á que dan el nombre de *toque*, la cual tiene en las estremidades de los rádios aleaciones de leyes perfectamente determinadas. Supongamos que el ensayador quiera reconocer si la ley que dice el fabricante es efectivamente 0,750: frotará la joya sobre la piedra de toque; á la izquierda de esta raya formará otra con la aleacion de 0,740 que estará en uno de los estremos de rádio del toque, á la derecha hará otra raya con la aleacion de 0,760 que estará en la estremidad de otro rádio. Comparará estas rayas, pasará sobre ellas luego una corta cantidad del agua régia anterior, valiéndose para ello del tapon de punta adelgazada que tapa el frasco, y examinará el color que toma el ácido sobre cada una de estas rayas y el modo en que han sido atacadas.

Este método de ensayo solo ofrece una ligera aproximacion, y además exije la mayor habilidad de parte del ensayador: no es, pues, posible hacer uso de él tratándose de determinaciones exactas.

§ 906. Para hacer con exactitud la análisis de una aleacion de oro y de cobre se la copela con plomo, segun el procedimiento que hemos descrito al tratar del análisis por la vía seca de las monedas de plata. Si la aleacion no contiene mas que cobre y oro, se puede considerar que el boton que queda en la copelacion representa bastante aproximadamente la cantidad de oro que entra en la aleacion; pero si esta contiene plata, queda este metal en el boton y se obtienen resultados erróneos. Además, aun cuando la aleacion no contenga plata, los resultados de este método son inexactos, porque puede quedar embebido un poco de oro en la copela y cierta cantidad de cobre y plomo en el boton.

Este inconveniente se evita añadiendo á la aleacion un poco de plata y copelándola despues: se obtendrá por último un boton formado de oro y de plata

que se trata con un esceso de ácido azótico para separar este último metal; pero ocurre aquí otra dificultad grave: si la cantidad de plata que entra en el boton es muy pequeña, el ácido azótico la ataca muy imperfectamente, de modo que ni aun mediante una ebulicion prolongada llega á disolverse enteramente el metal: si la plata está en gran cantidad, es atacada completamente la aleacion, disuelta del todo la plata, el oro se deposita en estado pulverulento y hay el riesgo de que se pierda algo en la dosificacion.

Habiéndose averiguado despues de infinitos tanteos que una aleacion compuesta de tres partes de plata y una de oro, tratada por un esceso de ácido azótico abandonaba á este reactivo la totalidad de la plata que encierra, conservando su aspecto primitivo y sin separarse el menor vestigio de oro en forma pulverulenta, se procede del modo siguiente en las casas de moneda para hacer este género de ensayos.

Supongamos que se trata de analizar una aleacion cualquiera de oro; empezaremos por determinar su ley aproximadamente por medio del toque y despues se le añadirá una cantidad de plata triple de la del oro contenido, y la proporcion de plomo que indican las tablas: esta operacion lleva el nombre de *encuartacion*. La proporcion de plomo que se debe añadir á la aleacion varía segun la ley de esta, cuyas proporciones se indican en el cuadro siguiente:

LEY DEL ORO ALEADO CON EL COBRE.	CANTIDAD DE PLOMO NECESARIA PARA QUITAR COMPLETAMENTE EL COBRE POR COPELACION.
1000 milésimas	1 parte
900 »	10
800 »	16
700 »	22
600 »	24
500 »	26
400 »	34
300 »	34
200 »	34
100 »	34

§ 907. Consideremos una moneda de oro cuya ley sea de 900 milésimas. Se tomará $1/2$ gramo de aleacion que contenga, segun el tipo legal, 450 milésimas de oro fino; será, pues, necesario, para proceder á la encuartacion, añadir gr. 1,350 de plata que se pone con el $1/2$ gr. de moneda empleando 5 gr. de plomo.

Se empieza por introducir el plomo en una copelita colocada en la mufla del horno, y cuya temperatura se eleva al rojo: luego que el metal está en plena fusion se introduce el cucuruchito de papel que contiene la mezcla de plata y aleacion. La copelacion se hace por el método ordinario y aun exije menos precauciones que la de las monedas de plata, porque aquí no hay el peligro de que vejete: sin embargo, es necesario sacar las copelas despues de verificarse el relámpago para evitar que haya alguna pérdida por volatilizacion. Luego que está frio el boton se le saca de la copela, se limpia con un cepillito la parte que estaba en contacto con el fondo de esta y despues se le comprime entre dos piezas de acero para darle la figura de un disco; se le recuece en la mufla y por medio del laminador se le reduce á una hoja delgada, arrollándole luego sobre sí en forma de cucurucho. Se introduce en un matracito de ensayador con 30 gr. de ácido azótico de 22° y se hierve por 10 minutos: se decanta el líquido reempla-

zándole con otra corta porcion de ácido azótico de 32° con el que se vuelve á hervir dos veces diferentes por espacio de diez minutos cada una, y despues se decanta el ácido cojiendo el matráz con una tenaza de madera: se lava repetidas veces con agua destilada la lámina de oro que conserva la forma de cucurucho que tenia la aleacion, se llena entonces el matráz de agua, se vacia en un crisolito de barro el que, despues de sacar por decantacion casi todo el líquido, se pone en la mufla para dar al oro la suficiente cohesion á fin de poderle manejar sin que se rompa: se pesa exáctamente el oro calcinado de este modo y así se obtiene la ley de la aleacion con la diferencia de $\frac{1}{2}$ milésima.

Como en las casas de moneda se hacen muchos ensayos de estos á la vez, es mas cómodo reemplazar el carbon que calienta con alguna desigualdad por el gas. RR′ (V. en las lam. figs. 79, 80 y 81) es un pasamano al que se adaptan una porcion de surtidores: comunica por medio de un conducto C con un gasómetro; tiene su llave para abrir ó cerrar los surtidores. FF′ son dos frascos, de los que el uno contiene ácido azótico de 32° y el otro agua destilada para las lociones. M M′ M″... son los matraces que contienen los cucuruchitos metálicos. G G′ G″ son unos frascos á los que vienen á pasar por medio de los tubos de porcelana P P′ P″ que comunican con unas tacillas K K′ K″ los líquidos que contienen el azoato de plata procedentes del primer tratamiento, el ácido azótico, resultado de los dos siguientes y las aguas de locion.

DORADO.

§ 908. El oro, por razon de su hermoso color y su inalterabilidad, se ha empleado desde la mas remota antigüedad para cubrir otros metales usuales como el hierro, el cobre, el bronce, etc. Para hacer este dorado pueden emplearse diversos procedimientos: el mas antiguo, conocido con el nombre de *dorado por el mercurio*, y cuya descripcion se halla en Plinio, se practica empleando una amalgama de oro que se obtiene triturando ocho partes de mercurio y una de panes de oro: luego que está completamente disuelto este, se comprime la masa para que salga el mercurio escedente, por cuyo medio se obtiene una sustancia pastosa que contiene cerca de dos partes de mercurio por una de oro. Basta frotar la superficie de los objetos con esta amalgama y esponerlos al calor para que se volatilice el mercurio y resulte la pieza dorada.

Antes de aplicar la amalgama de oro á la superficie de los objetos que se quieren dorar, conviene someterlos á operaciones preliminares cuyo objeto es limpiar la superficie del metal de las impuridades que contienen, por razon del trabajo que han sufrido antes, y que impedirian que la amalgama se aplicase á su superficie con uniformidad.

Con este fin se calienta el metal hasta el calor rojo para destruir las materias orgánicas que haya en su superficie; pero al mismo tiempo se forma una capa de óxido: sumerjiendo el metal caliente en ácido sulfúrico diluido se desprende una parte del óxido en forma de escamas y la otra se disuelve en el ácido, cuya operacion tiene por objeto quitarle la escoria. Muchas veces al salir de este baño se sumerjen por algunos instantes en ácido azótico concentrado los objetos que hay que dorar con el fin de que queden mas perfectamente limpios, y á esta operacion se dá el nombre de *avivado*. Estando bien lavado y seco el objeto, se coloca en su superficie la amalgama por medio de una *grata*, despues de sumerjirle préviamente en una disolucion de azoato de mercurio. Por último, cuando se ha frotado en toda su superficie con la grata, se le calienta sobre una rejilla á fuego de carbon: operacion que debe hacerse bajo una chimenea que tire bien, para poner á los operarios á cubierto de la accion peligrosa de los vapores mercuriales. Se acaba la operacion frotando la pieza con un cepillito mo-

jado en vinagre, y se pulimentan con un bruñidor las partes que deben quedar brillantes.

Este procedimiento de dorado tiene un gran inconveniente en cuanto á que no es posible aplicar á la superficie de los objetos la cantidad de oro que se quiera; pero ofrece una ventaja y es que se produce una verdadera aleacion entre el oro y el metal que cubre: no es una simple sobreposicion, hay verdadera penetracion; por lo que este dorado es de gran solidez.

Sin embargo, aunque muy sencillo, este método no es aplicable mas que á los metales atacables por el mercurio y cuyo punto de fusion sea superior á el de la temperatura de volatilizacion de este metal. Así es que se emplea para dorar la plata, el cobre, el laton y el bronce, y aun podria aplicarse para dorar el hierro, pero cubriéndole préviamente de una capa de cobre.

§ 909. En estos últimos años se ha sustituido el dorado con el mercurio por dos procedimientos, que aunque es verdad que ofrecen la ventaja de no depositar sino una capa de oro sumamente delgada en la superficie de los objetos, no tienen ni con mucho la solidez que el dorado anterior.

El primer procedimiento, que se designa con el nombre de dorado al temple, se aplica especialmente á los objetos de cobre y á otros que no están espuestos al roce contínuo. Para este efecto se emplea un baño que se prepara disolviendo 100 gr. de oro en una agua régia formada de 250 gr. de ácido azótico de 36°, de 250 de ácido clorídrico del comercio y 250 de agua, y por otra parte se introducen en una marmita de fundicion dorada por su interior, tres quilógramos de bicarbonato de potasa y 20 litros de agua. Cuando la disolucion del oro en el agua régia es completa, se echa el líquido en una gran cápsula añadiendo sucesivamente los tres quilógramos de bicarbonato de potasa. Se vuelve de nuevo á poner el líquido en la marmita de fundicion y se hierve por espacio de dos horas reemplazando el agua á medida que se evapora.

Preparado asi el baño se introducen los objetos que sucesivamente se han limpiado y reavivado despues de haberlos sumerjido préviamente en una disolucion de azoato de mercurio.

Cuando los objetos han quedado en el baño de oro por espacio de medio minuto, han fijado toda la cantidad de este metal que pueden tomar: un contacto mas prolongado no presentaría ninguna ventaja. Entonces se separan, se lavan con gran cantidad de agua, se secan con serrin de madera caliente y se termina metiéndolos en color, operacion cuyo objeto es dar al oro mas brillo, y que consiste en sumerjir los objetos dorados en una mezcla de 6 partes de nitro, 2 de sulfato de hierro y una de sulfato de cinc que se disuelve en una pequeña cantidad de agua hirviendo. Despues que los objetos han estado algun tiempo en este baño se sacan, se calientan á un fuego suave y finalmente se lavan con gran cantidad de agua.

Los puntos resultan mates ó brillantes segun el estado de limpieza de los metales. Para obtener el mate es menester sumerjir el metal ya limpio en un líquido compuesto de partes iguales de ácido sulfúrico y ácido azótico, á los que se añade cierta cantidad de sulfato de cinc.

Este procedimiento, aunque muy sencillo y que conviene muy bien á los objetos estampados, no podria aplicarse al dorado de las fundiciones de bronce ni tampoco puede servir para las piezas grandes; solo es aplicable á las piezas pequeños que no están espuestos al roce contínuo, pero tiene la gran ventaja de no emplearse mas que una pequeñísima cantidad de oro y por consiguiente conviene para los objetos que se han de vender muy baratos.

§ 910. El método que vamos á describir y que se designa con el nombre de *dorado galvánico*, es el que mas frecuentemente se emplea. Tiene la gran ventaja de poderse aplicar á todos los metales, y permite además que se deposite en

la superficie del metal una capa de oro tan gruesa como se quiera, dando un depósito que se adhiera á él fuertemente.

Los baños que se emplean para estos procedimientos de dorado deben tener una ligera reaccion alcalina: si se emplease un licor ácido no se adheriria el oro, ó al menos lo verificaria por capas. El baño que mas generalmente se usa consiste en una disolucion de cianuro de oro bien seca en el cianuro de potasio ó en una disolucion de prusiato amarillo de potasa. El objeto que se quiere dorar se pone en comunicacion con el polo negativo de la pila donde el oro disuelto en el líquido se deposita gradualmente. A fin de evitar que no disminuya el oro en el líquido y para que sean iguales las condiciones en todas las épocas de la esperiencia, se pone en el polo positivo una lámina de oro que se disuelve á medida que dicho metal se deposita en el polo negativo, teniendo entendido que antes de sumerjir los objetos en el baño deben haberse limpiado como para el dorado al temple, pero aquí no parece necesaria la operacion del reavivado. La temperatura del baño debe mantenerse constantemente entre 15 y 50°: es preciso evitar que se caliente mucho, porque en este caso se depositaría el oro con mucha rapidez, y por consiguiente no presentaría suficiente adherencia. La cantidad de oro depositada sobre el objeto es, en condiciones iguales, proporcional á la duracion de la inmersion. Conociendo, pues, por medio de esperiencias prévias la cantidad de oro que puede dejar depositar sobre una lámina metálica un baño dado por minuto y por centímetro cuadrado, se podrá fijar de antemano el tiempo que deberá dejarse el objeto que se quiera dorar para que se deposite en él una cantidad determinada de oro. Es preciso admitir, no obstante, que la intensidad de la pila no ha variado mientras dura la operacion, resultado que es fácil demostrar haciendo pasar uno de los hilos estremos de la pila por encima de una aguja imantada, que debe conservar una desviacion constante.

Cuando se quiere dorar en una sola operacion muchos objetos se introduce el líquido empleado para dorar en una gran cubeta de madera cubierta interiormente de un mastic. Esta se halla atravesada en toda su longitud por dos varillas metálicas que entran en el líquido, la anterior corresponde al polo negativo y la posterior al positivo. Esta última se pone en comunicacion con una lámina de oro que se disuelve á medida que el oro del líquido se deposita. Los objetos que se van á dorar se cuelgan de la varilla que comunica con el polo negativo.

La pila está compuesta de una série de elementos de cinc y de cobre que se sumerjen en ácido sulfúrico diluido. Los cilindros de cinc se amalgaman préviamente para que no se gasten con tanta rapidez. Un alambre grueso de laton unido á la parte superior de los cilindros establece la comunicacion con el cobre del elemento siguiente. El cilindro libre de cinc del último elemento comunica con la varilla que forma el polo positivo.

AFINADO DE LOS METALES PRECIOSOS.

§ 911. La plata procedente de la esplotacion de las minas, la de alhajas y monedas antiguas contiene cierta cantidad de oro. El afinado de la plata tiene por objeto separar este último metal y reducir el cobre que casi siempre se halla en aquella al estado de sulfato, porque bajo esta forma tiene cierto valor comercial. Esta operacion ha llegado á tal grado de perfeccion, que pueden afinarse con provecho alcaciones que contengan á lo mas media milésima de oro.

Para sacar de la plata las pequeñas cantidades de oro que están contenidas en ella, se empieza por fundir la materia; en seguida se reduce á granalla y por último se pone en una gran caldera con ácido sulfúrico concentrado. Para 50 quilógramos de plata se emplean 150 de ácido sulfúrico concentrado, y despues se hierve por unas tres ó cuatro horas, pero teniendo cuidado de moderar la

ebulicion á fin de que resulten líquidos claros que no tengan oro en suspension. Cuando está terminada la ebulicion, es decir, cuando cesa de manifestarse la efervescencia, se decanta el líquido suspendiendo la operacion en cuanto se vea que se enturbia algo. El ácido y el depósito se echan en una caldera de plomo de cabida de cerca de 1000 litros, mediada de ácido sulfúrico muy débil, y en seguida se deja reposar por unas dos horas á fin de conseguir que se deposite completamente el oro. Esta vasija de plomo tiene á cierta distancia del fondo una llave que permite decantar el líquido claro en la caldera que contenga los líquidos anteriores. En este líquido ácido se introducen láminas de cobre que precipitan la plata en forma de granitos cristalinos. Esta precipitacion de la plata por el cobre se verifica á la temperatura de 30 á 40 grados.

Se deja el líquido en contacto con el cobre, hasta que no produzca alteracion sensible por una disolucion de sal marina. Terminada la operacion se decanta el sulfato de cobre por medio de sifones de plomo. Se lava la cal de plata con agua hirviendo ó mejor con vapor de agua, y despues se comprime en la prensa hidráulica que le dá la forma de prismas compactos. Se deseca, y por último se funde en crisoles de barro sin añadir ningun fundente.

En cuanto á los líquidos que contienen sulfato de cobre ,se evaporan en calderas de plomo hasta que marquen 40° del areómetro. Mientras se enfria, la mayor parte del sulfato de cobre se deposita en cristalitos. Evaporando las aguas madres dan nueva cantidad de cristales. Las últimas aguas que ya no cristalizan se emplean como disolucion de ácido sulfúrico. Los primeros cristales de sulfato de cobre obtenidos se redisuelven y se someten á nueva cristalizacion.

Este método, muy sencillo, permite sacar con ventaja la pequeña cantidad de oro contenido en los escudos de tres libras y de seis, y en las diferentes monedas de plata de fabricacion anterior á 1830.

§ 912. El oro contiene con bastante frecuencia cierta cantidad de plata que no podria estraerse completamente por la accion de los ácidos cuando es muy pequeña. Para afinar el oro se empieza por alearle con 3 partes de plata, y despues se reduce á granalla echando la aleacion fundida en agua. Entonces se introducen en una gran caldera 3 quilógramos de ácido sulfúrico concentrado para cada quilógramo de la aleacion encuartada, y se hierve por espacio de tres horas. Al cabo de este tiempo se decanta, se reemplaza el ácido empleado con nueva cantidad, se hierve por otras dos horas y se decanta de nuevo. El oro, que frecuentemente se reune en una masa compacta, se divide mecánicamente y despues se trata con un nuevo ácido por espacio de cerca de una hora: se lava este depósito con agua hirviendo hasta que las aguas de locion no indiquen la presencia de la plata en disolucion ensayándolas con sal marina; y por último, el oro se seca en una vasija de fundicion y se funde añadiéndole borax solamente.

En cuanto á los líquidos ácidos que contengan sulfato de plata, se tratan con láminas de cobre como hemos dicho anteriormente.

CARACTÉRES DE LAS SALES DE ORO.

§ 913. La disolucion concentrada del oro en agua régia tiene un color amarillo rojizo, que se vuelve amarillo muy hermoso diluyendo suficientemente el líquido. La solucion de las sales de oro, aunque sean néutras, presenta una reaccion ácida.

La potasa produce en las disoluciones concentradas de las sales de oro, sobre todo en caliente, un precipitado rojizo de óxido de oro. En frio, la potasa no precipita las disoluciones ácidas.

El amoniaco produce un precipitado amarillo pardo de oro fulminante.

El ácido sulfídrico y los sulfidratos dan un precipitado negro de sulfuro de oro soluble en un esceso de sulfidrato.

Las sales de oro se reducen fácilmente con el protocloruro de estaño, el sulfato de protóxido de hierro, el ácido sulfuroso, el oxálico, etc.

PLATINO.

§ 914. El platino descubierto hace mucho tiempo en América en ciertas arenas auríferas no fué traido á Europa hasta el año 1741. Su nombre le viene del español *platina* que significa *pequeña plata*.

Para obtener el platino en estado puro, se disuelve en agua régia el del comercio: la disolucion tratada con un esceso de cloridrato de amoniaco dá un precipitado amarillo claro muy abundante de cloruro doble de platino y amoniaco.

$$PtCl^2+AzH^3,HCl,$$

que lavado y calcinado despues gradualmente hasta el rojo, deja por residuo una masa porosa gris llamada *esponja* ó *musgo de platino*. El platino obtenido de este modo contiene todavía algunas veces vestigios de iridio, que se separan tratando el musgo con agua régia diluida que no disuelve este último metal. Tambien puede privársele de los últimos vestigios de iridio cuando al tratar el percloruro de platino con sal amoniaco se ha cuidado de dejar el líquido algo ácido; porque siendo soluble en el ácido clorídrico el cloruro doble de iridio y amoniaco se separa desde la primera operacion.

Generalmente se obtiene en el comercio en estado de esponja ó de musgo. Para darle cierta cohesion y obtenerle con todo su brillo metálico, se opera del modo siguiente: Se toma un cilindro de laton que ajusta por su base en una caja de acero (V. fig. 72, pág. 592, t. 1.º): un piston, tambien de acero, entra á frote en el cilindro, en el que se echa el musgo de platino hasta mediarle: en seguida se introduce el piston sobre el que se machaca suavemente con la mano, y despues golpeando con un martillo primero lenta y luego fuertemente. Al cabo de algun tiempo se saca el platino en forma de un disco que tiene el aspecto de un metal. Calentado este disco hasta el blanco en un horno de mufla, se martilla sobre un yunque de acero y repitiendo varias veces esta operacion, el metal se hace maleable pudiéndole reducir á láminas muy delgadas.

§ 915. En este estado, el platino es un metal de color blanco algo agrisado que puede tomar gran brillo y sufre las mas elevadas temperaturas sin fundirse. Solo al calor del soplete de gas hidrógeno y oxígeno entra en fusion ó esponiéndole á la llama del éter, por cuyo centro se haga pasar una corriente de oxígeno.

Calentado hasta el rojo blanco, las partículas del metal se sueldan unas con otras y puede entonces forjarse. Tiene una maleabilidad muy grande cuando está muy puro; pero basta que contenga vestigios de materias estrañas para que disminuya esta propiedad. Su tenacidad, aunque muy considerable, es inferior á la del hierro; un alambre de dos milímetros de diámetro sostiene sin romperse un peso de 120 quilógramos. La densidad del platino laminado es 21,5: la del platino fundido llega á 22.

El platino es inalterable por su esposicion al aire: los ácidos generalmente no tienen accion sobre él: el agua régia le disuelve completamente.

Calentado al rojo con potasa ó sosa es atacado, y mucho más todavía con el azoato de potasa. Los carbonatos de potasa y sosa no tienen accion sobre él. En estado de musgo se combina con el azufre, el fósforo y el arsénico; y con más dificultad cuando está laminado. Calentado en medio del carbon se ataca su superficie, alteracion que es debida á la presencia de la sílice que existe en el combustible.

§ 916. El platino metálico puede obtenerse en tal estado de division, que no

se perciban en él ninguno de los caractéres esteriores que hemos mencionado: en este caso es una materia negra, pulverulenta, conocida con el nombre de *negro de platino* y dotada de propiedades notables. Se prepara hirviendo una disolucion de cloruro de platino $PtCl^2$ con carbonato de sosa y azúcar: se forma cloruro de sódio, ácido carbónico, á espensas del azúcar, y negro de platino, que se recoje sobre un filtro y se deseca despues de lavado. Tambien se prepara disolviendo en caliente el protocloruro de platino PtCl en una solucion concentrada de potasa cáustica, echando alcool en pequeñas porciones á la vez y teniendo cuidado de agitarlo: se desprende ácido carbónico y se precipita el negro de platino. Se lava con alcool, despues con ácido clorídrico, y por último con agua, desecándole en seguida entre papeles de estraza.

El negro de platino se parece al negro de humo. Calentado á una temperatura próxima al rojo incipiente no esperimenta cambio alguno; á una temperatura superior recobra el estado metálico. Se disuelve enteramente en agua régia sin dejar residuo.

El negro de platino posée la propiedad de absorver los gases en diferentes proporciones. Un volúmen de negro de platino puede absorver hasta 250 de gas oxígeno: en este estado, si se echan sobre él algunas gotas de alcool anhidro, se inflama y la materia se vuelve candente. Colocando una cápsula que contenga negro de platino bajo una campana llena de aire y cuyas paredes esten mojadas con alcool, los vapores alcoólicos, que no se oxidan sino con mucha lentitud, se transforman en ácido acético. Volveremos á hablar de esta esperiencia cuando tratemos de la historia del alcool.

§ 917. Estas propiedades que acabamos de demostrar en el negro de platino se encuentran en menor grado en el musgo de platino que no haya sufrido una calcinacion muy fuerte. Si se echa musgo de platino en un frasco que contenga una mezcla de oxígeno y de hidrógeno, se verifica inmediatamente la combinacion. Esponiendo un fragmento del mismo musgo á la accion de un chorro de hidrógeno se inflama este gas; propiedad que se ha utilizado para la construccion de eslabones de hidrógeno.

Haciendo pasar una corriente de gas oxígeno y de gas sulfuroso por musgo de platino colocado en un tubo de vidrio y calentado de 150° á 200° se unen los dos gases formando ácido sulfúrico. El deutóxido de azoe y el amoniaco, puestos en iguales condiciones, se transforman en ácido azótico.

El musgo de platino pierde al poco tiempo estas propiedades, lo mismo que el negro, pero basta calentarlos ligeramente ó tratarlos por el ácido azótico y luego calentarlos, para que vuelvan á recobrarlas.

El platino laminado tiene las mismas propiedades que el musgo aunque en grado mucho mas remiso; siendo necesaria para que las presente la intervencion del calor: colocando sobre una lámpara de alcool una espiral de platino, si se enciende la mecha hasta enrojecer el metal y se sopla en seguida para apagarla, pero teniendo cuidado de no soplar sobre la espiral para que no se enfrie, continúa esta enrojecida á espensas del vapor de alcool que se desprende de la mecha caliente. La esperiencia sale mejor añadiendo al alcool una corta cantidad de éter: es conocida con el nombre de *lámpara sin llama de Davy*.

Tambien se puede verificar esta curiosa propiedad mediante la esperiencia siguiente: Se echa un poco de éter en una copa y se introduce en ella sin tocar al líquido una espiral de platino enrojecida suspendida del centro de una cartulina que tape imperfectamente la copa: en este caso se vé continuar la incandescencia del metal mientras se desprendan vapores combustibles. En estas esperiencias, los vapores del alcool y del éter esperimentan una combustion incompleta y dan orígen á productos que estudiaremos despues cuando tracemos su historia.

ÓXIDOS DE PLATINO.

§ 918. El *protóxido de platino*, PtO se prepara poniendo en digestion protocloruro de platino con una disolucion de potasa cáustica. Se forma un polvo negro de hidrato de protóxido de platino, que se disuelve en la potasa tiñéndola de color pardo oscuro: puede precipitarse el óxido saturando el líquido con ácido sulfúrico. Por la accion del calor abandona su agua de hidratacion, despues oxígeno, y queda un residuo de platino metálico. Es soluble en los ácidos produciendo disoluciones de color pardo oscuro.

§ 919. El *bióxido de platino*, PtO^2, se obtiene tratando el azoato ó el sulfato de platino por la mitad de la potasa que seria necesaria para precipitar su totalidad; se forma un precipitado pardo voluminoso de hidrato de bióxido que contiene 2 equivalentes de agua.

Se obtiene tambien echando en una disolucion de percloruro de platino potasa en gran esceso, El precipitado amarillo de cloruro doble de platino y potasa que se forma se redisuelve hirviendo el líquido: la disolucion hirviendo se satura con ácido acético en esceso y el bióxido de platino se precipita en estado de hidrato. Calentado este hidrato á una temperatura moderada pierde su agua de hidratacion y se vuelve negro: si la temperatura es muy elevada, pierde su oxígeno y deja por residuo platino.

El hidrato de bióxido se disuelve en los ácidos y sus disoluciones son de color amarillo. Tambien se disuelve en la potasa cáustica de cuya propiedad le viene el nombre de *ácido platínico*. El líquido evaporado deja depositar cristales de platinato de potasa. Tambien este platinato de potasa se obtiene mezclando cloruro doble de potasio y platino con una disolucion concentrada de potasa cáustica, calentando la mezcla hasta que se funda y tratando la masa con agua; el cloruro de potasio y la potasa en esceso se disuelven y se obtiene una materia parda insoluble en agua, que es platinato de potasa. Esta materia tratada con ácido acético da hidrato de bióxido de platino.

El óxido de platino forma con el amoniaco un compuesto detonante que se obtiene echando amoniaco cáustico en la disolucion de sulfato de platino y poniendo en digestion, por algun tiempo, el precipitado pardo con potasa cáustica. El producto obtenido detona con mucha violencia calentándole á los 210 grados. No detona por el choque ó percusion. Este compuesto se considera como formado de bióxido de platino y amoniaco.

COMBINACIONES DEL PLATINO CON EL AZUFRE.

§ 920. El sulfuro de platino correspondiente al protóxido se prepara calentando en una retorta una mezcla bien íntima de cloruro de platino amoniacal y azufre hasta que no se desprenda nada de azufre ni de amoniaco. El sulfuro que queda en la retorta es gris, de aspecto metálico, muy quebradizo, semejante al platino puro. Calentado en contacto del aire se descompone en azufre que se volatiliza y en platino metálico.

Se obtiene un sulfuro correspondiente al bióxido haciendo pasar una corriente de gas hidrógeno sulfurado por la disolucion de cloruro doble de platino y sódio. El precipitado que se forma es de un color pardo negro oscuro que se vuelve completamente negro por desecacion: espuesto al contacto del aire se descompone con rapidez transformándose el azufre en ácido sulfúrico. Este sulfuro desempeña el papel de un sulfoácido y se combina con los sulfuros alcàlinos.

COMBINACIONES DEL PLATINO CON EL CLORO.

§ 921. El cloro forma con el platino combinaciones correspondientes á los óxidos.

El *protocloruro de platino*, $PtCl$, se obtiene calentando el bicloruro $PtCl^2$ en un baño de aceite á 200° hasta que deje de desprender cloro. El bicloruro abandona en esta circunstancia la mitad de su cloro y deja un polvo verde oscuro insoluble en agua. Es soluble en ácido clorídrico, y su disolucion, de color rojo, no se parece en nada á la del bicloruro. Calentada esta sal á una temperatura inferior al rojo se descompone en cloro que se desprende y en platino metalico. Si en la disolucion de protocloruro en el ácido clorídrico se echa cloruro de potasio ó cloridrato de amoniaco se forman por evaporacion del liquido cristales, cuya fórmula es:

$$PtCl+KCl$$

$$\text{ó } PtCl+AzH^3HCl.$$

§ 922. El *bicloruro de platino*, $PtCl^2$, se obtiene evaporando hasta sequedad la disolucion de platino en agua regia. El residuo rojo obtenido se disuelve en agua y se evapora de nuevo. Asi se obtiene una masa amorfa incristalizable que atrae la humedad del aire.

Es soluble en agua y alcool, y su disolucion cuando está pura y no contiene protocloruro, es amarillo rojiza: por el contrario, cuando contiene vestigios de protocloruro, su color tira al pardo.

El bicloruro de platino forma con los cloruros metálicos y el cloridrato de amoniaco combinaciones bien definidas: la sal doble tiene por fórmula en el caso del amoniaco:

$$PtCl^2+AzH^3HCl,$$

con la potasa:

$$PtCl^2+KCl.$$

Con la sosa forma un compuesto que contiene 6 equivalentes de agua y se representa por:

$$PtCl^2+NaCl+6HO.$$

Estos cloruros dobles, descompuestos por el calor, en presencia de tres ó cuatro veces su peso de cloruro alcalino, abandonan platino metálico que afecta la forma de laminitas cristalinas brillantes.

§ 923. El protocloruro de platino, $PtCl$, tratado por el amoniaco cáustico se transforma en una combinacion cristalina verde que tiene por fórmula:

$$PtCl,AzH^3$$

á que se dá el nombre de *protocloruro de platino amoniacal*. Continuando la accion del amoniaco sobre este compuesto é hirviendo el líquido se disuelve completamente y la disolucion evaporada deja depositar por enfriamiento cristales amarillos voluminosos que contienen mayor proporcion de amoniaco y que se representan por:

$$PtCl+2AzH^3+HO.$$

La disolucion de esta sal, tratada con azoato de plata produce un precipitado blanco de cloruro de plata, y al mismo tiempo se forma un nuevo compuesto representado por la fórmula:

$$(PtO,2AzH^3)AzO^5.$$

Reemplazando el azoato de plata con el sulfato, la sal tiene por fórmula:

$$(PtO,2AzH^3)SO^3.$$

Estos diversos productos contienen, como se vé, un compuesto que desempeña el papel de base y es susceptible de combinarse con los ácidos. En efecto, puede aislarse el compuesto $PtO,2AzH^3$, tratando el sulfato con agua de barita hasta que no se forme mas precipitado, y evaporando el líquido en el vacío sobre ácido sulfúrico, se cuaja formando una masa cristalina compuesta de agujas blancas, opacas. Esta sustancia tiene propiedades básicas muy enérgicas y comparables á las de la potasa: se combina directamente con los ácidos, atrae la humedad del aire combinándose con el ácido carbónico: desaloja el amo-

niaco de sus combinaciones. Contiene un equivalente de agua y se representa por:

$$PtO,2AzH^3+HO.$$

Puede considerarse esta base como derivada del óxido de amonio hidratado en que dos equivalentes de hidrógeno se remplazasen, uno por amonio y otro por platino. La composicion de esta base se formulará, pues, del modo siguiente:

$$Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ AzH^4,\ O,HO,\ \text{correspondiente á}\ AzH^4O,HO\\ Pt.\end{matrix}\right.$$

y por consiguiente, los compuestos anteriores se representarian por las fórmulas:

$$Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ AzH^4,Cl,\ \text{correspondiente á}\ AzH^4,Cl\\ Pt\end{matrix}\right.$$

$$Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ AzH^4,Br,\ \text{correspondiente á}\ AzH^4,Br\\ Pt\end{matrix}\right.$$

$$Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ AzH^4,I,\ \text{correspondiente á}\ AzH^4,I\\ Pt\end{matrix}\right.$$

$$Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ AzH^4,O,AzO^5\ \text{correspondiente á}\ AzH^4O,AzO^5\\ Pt\end{matrix}\right.$$

$$Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ AzH^4,O,SO^3\ \text{correspondiente á}\ AzH^4O,SO^3\\ Pt\end{matrix}\right.$$

$$Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ AzH^4,O,CO^2+HO,\ \text{correspondiente á}\ AzH^4O,CO^2HO.\\ Pt\end{matrix}\right.$$

§ 924. Sometiendo el compuesto básico $PtO,2AzH^3+HO$ á la accion de un calor convenientemente conducido, se hincha, adquiere un volúmen considerable, al mismo tiempo que se desprenden amoniaco y agua. En esta circunstancia se forma un nuevo compuesto que desempeña igualmente el papel de base y que es capaz de combinarse con los ácidos, con el cloro, el bromo y el yodo, constituyendo una nueva série de sales derivadas del óxido de amonio, que se representan por:

Base. . . . . $Az\left\{\begin{matrix}H^3\\ \quad ,O;\\ Pt\end{matrix}\right.$

Cloruro. . . . . $Az\left\{\begin{matrix}H^3\\ \quad ,Cl;\\ Pt\end{matrix}\right.$

Bromuro. . . . . $Az\left\{\begin{matrix}H^3\\ \quad ,Br;\\ Pt\end{matrix}\right.$

Yoduro. . . . . $Az\left\{\begin{matrix}H^3\\ \quad ,I;\\ Pt\end{matrix}\right.$

Cianuro. . . . . $Az\left\{\begin{matrix}H^3\\ \quad ,Cy;\\ Pt\end{matrix}\right.$

Azoato. . . . . $Az\left\{\begin{matrix}H^3\\ \quad ,O,AzO^5;\\ Pt\end{matrix}\right.$

Sulfato. . . . . $Az \begin{cases} H^3 \\ Pt \end{cases} O,SO^3$.

Escepto la base y el cianuro, las demás sales de esta nueva combinacion pueden, disolviéndose en el amoniaco, reproducir las de la primera série.

Cuando nos ocupemos más adelante de las bases orgánicas, veremos que del amoniaco y del óxido de amonio pueden derivarse un gran número de compuestos básicos por la sustitucion parcial ó completa de los cuerpos simples ó compuestos, metálicos ó no metalicos, al hidrógeno que contienen.

COMBINACIONES DÉL PLATINO CON EL CIANÓGENO.

§ 925. El cianuro de platino, PtCy, se obtiene calentando en una retorta un cianuro doble de mercurio y platino: se desprende cianógeno y el mercurio se volatiliza, quedando en la retorta un residuo pulverulento, amarillo verdoso que es el cianuro de platino PtCy.

Se obtiene un cianuro doble de platino y potasio á que se dá el nombre de *platino-cianuro de potasio,* calentando nna mezcla muy íntima de platino dividido y de cianoferruro de potasio. Tratada la masa con agua y despues evaporada, deja depositar cristales que no son mas que cianoferruro de potasio; pero si se evaporan lasaguas madres, abandonan nuevos cristales de cianuro doble de platino y potasio

$$KCy+PtCy+3HO$$

los cuales presentan la forma de prismas largos terminados por un apuntamiento de cuatro caras, de color amarillo por trasmision y blancos por reflexion. Se eflorecen al aire volviéndose opacos y tomando color de rosa.

La fórmula general de los platinocianuros puede escribirse así:

$$PtCy^2,M+Aq.$$

SALES DE PROTÓXIDO DE PLATINO.

§ 926. Las sales formadas por el protóxido de platino dan disoluciones pardas incristalizables. Su estudio, apenas bosquejado, ofrece muy poco interés para que nos ocupemos de ellas; no lo haremos, por lo tanto, sino de las que forma el bióxido.

SALES DE BIÓXIDO DE PLATINO.

§ 927. El *sulfato de bióxido de platino* se obtiene tratando con ácido azótico fumante el sulfuro PtS^2, y añadiendo al líquido algunas gotas de ácido sulfúrico para desalojar el ácido azótico en esceso; se obtiene una masa parda soluble en agua.

§ 928. El *azoato de bióxido de platino* se prepara, ya tratando directamente el bióxido de platino con ácido azótico, ya echando el azoato de plata en la disolucion del bicloruro de platino, con lo que se forma cloruro de plata y azoato de bióxido que queda en disolucion. El líquido toma color pardo oscuro.

CARACTÉRES DISTINTIVOS DE LAS SALES DE PROTÓXIDO Y DE BIÓXIDO DE PLATINO.

§ 929. La disolucion de las sales de protóxido de platino tiene color pardo; la de las de bióxido es de un hermoso amarillo naranjado.

La potasa cáustica no tiene accion sobre una disolucion diluida de una sal

de protóxido: en las de bióxido se forma un precipitado pardo de platinato de potasa soluble en un esceso del reactivo.

Con las sales de protóxido, el hidrógeno sulfurado y los hidrosulfatos forman precipitados negros: lo mismo sucede con las de bióxido: solo que el precipitado es soluble en un gran esceso de sulfidrato.

Todas se descomponen por el calor y dejan platino metálico.

En las sales de bióxido, el hierro produce un precipitado negro de platino metálico muy dividido.

Generalmente se emplea el bicloruro de platino como reactivo en los laboratorios: cuando se echa en su disolucion potasa, amoniaco ó su carbonato, se obtiene un precipitado amarillo que constitúye un cloruro doble. Con la sosa y sus sales no se produce ningun precipitado. Esta reaccion se emplea frecuentemente para cerciorarse de la presencia de una ú otra base en una disolucion.

LECCION CUADRAGÉSIMA-QUINTA.

SALES AMONIACALES.

Consideraciones generales sobre las sales amoniacales.—Propiedades físicas y químicas. —Exámen de algunas sales amoniacales en particular.—Cloridrato de amoniaco ó cloruro de amonio.—Bromuro de amonio.—Yoduro de amonio.—Sulfuros de amonio.—Combinaciones amoniacales formadas por los oxácidos.—Carbonatos de amoniaco.—Boratos de amoniacó.—Fosfatos de amoniaco.—Arseniato de amoniaco.—Sulfato de amoniaco.—Azoato de amoniaco.—Clorato y yodato de amoniaco.—Combinaciones del amoniaco con los cloruros anhidros.—Amidas.—Amidas ácidas néutras y básicas.—Teoría de M. Gerhardt.

SALES AMONIACALES.

§ 930. Las diversas combinaciones que forma el amoniaco al unirse con los ácidos presentan un inmenso interés, en razon de las notables analogías que nos ofrecen con las sales formadas por los óxidos de los metales alcalinos.

El amoniaco, como es sabido, desempeña el papel de una base enérgica, ocupando poco mas ó menos el mismo rango que la magnesia en el órden de tendencia á unirse con los ácidos.

Todos los hidrácidos se unen con el amoniaco seco; los compuestos que resultan son volátiles sin descomponerse, y anhidros. Todos son solubles y en su disolucion se hallan fácilmente los caractéres del ácido que les ha dado orígen.

Los ácidos oxigenados anhidros reaccionando sobre el amoniaco causan en él una profunda alteracion, formándose en la accion recíproca de estos cuerpos compuestos designados con el nombre de *amidas*.

Por el contrario, los ácidos oxigenados hidratados se unen fácilmente con el amoniaco y constituyen sales que contienen siempre 1 equivalente de agua, que parece tan necesario á su existencia, que no pueden abandonarle en ninguna circunstancia sin alterarse enteramente en su constitucion.

Las combinaciones amoniacales pueden pues comprenderse en las dos fórmulas siguientes:

$$RH,AzH^3 \text{ y } R'O'',AzH^3,HO.$$

Pero en la primera parte de este curso al hacer la historia del amoniaco, hemos visto que cuando este compuesto se halla en presencia del hidrógeno naciente y del mercurio, se forma una amalgama muy notable en que es preciso admitir la existencia del radical AzH^4 á que se ha dado el nombre de *amonio*.

Esta ingeniosa hipótesis en que hemos insistido mucho, § 119, presenta la

doble ventaja de hacer resaltar las analogías incontestables que existen entre las combinaciones metálicas ordinarias y las amoniacales, y de simplificar mucho las fórmulas de estas últimas. En efecto, si representamos el amonio AzH^4 por el símbolo Am, tendremos el

Cloruro de amon.	AmCl	correspondiente al cloruro de potasa	KCl,
Yoduro de amon.	AmI	corr. al yoduro de pot.	KI,
Sulfuro de amon.	AmS	corr. al sulfuro	KS,
Sulfidr. de sulf.	AmS,HS	corr. al sulfidrato	KS,HS.
Cloroplatinato. .	$AmCl,PtCl^2$	corr. al cloroplatinato	$KCl,PtCl^2$
Sulfato. . . .	AmO,SO^3	»	$KOSO^3$
Azoato. . . .	AmO,AzO^5	»	KO,AzO^5
Oxalato. . . .	AmO,C^2O^3	»	KO,C^2O^3

Añádase á esto que la mayor parte de las sales de potasa son isomorfas con las sales amoniacales correspondientes, y la hipótesis tomará todos los caractéres de una realidad. Cuando tratemos de la historia de las bases orgánicas artificiales hablaremos de las notables esperiencias de M. Hofmann, que nos obligarán en cierto modo á admitir la existencia del amonio y su óxido.

Esta teoría ofrece ventajas incontestables que hemos hecho notar en el artículo *Amoniaco*. El único inconveniente que presenta es que hay que admitir la existencia de un gran número de combinaciones desconocidas, como veremos bien pronto al estudiar las materias orgánicas.

Los caractéres generales de las sales amoniacales son muy análogos á los de las sales de potasa y sosa.

Todas son solubles, incoloras, de sabor picante y sólidas, á escepcion del fluoborato con esceso de base. Las sales amoniacales son néutras, alcalinas ó básicas, como las sales metálicas propiamente dichas: las básicas tienen generalmente un olor amoniacal bastante pronunciado.

Las que contienen ácidos gaseosos se volatilizan generalmente sin alteracion: las formadas por ácidos oxigenados estables se descomponen bajo la influencia del calor, dando orígen á productos en cuyo número se ven figurar siempre las amidas.

El cloro descompone siempre la base de estas sales, formando cloruro de azoe ó desprendiendo este último.

La amálgama de potasio produce con todas estas sales la amálgama de amonio. Las bases de la primera seccion espulsan de ella completamente el amoniaco: la magnesia, los óxidos de cobre, de cobalto, y en general los óxidos que forman sales dobles con el amoniaco solo lo verifican parcialmente.

En las sales amoniacales se encuentra el ácido con todos sus caractéres. Ejemplos. Cloruro de amonio y sales de plata: sulfato de amoniaco y sales de barita: oxalato de amoniaco y sales de cal. Se vé, pues, que en esta clase de sales, el ácido y la base obedecen marcadamente á las leyes tan notables y fecundas establecidas por Berthollet.

Supuesto esto, vamos á examinar las mas importantes especies de este género de sales.

§ 931. *Cloridrato de amoniaco ó cloruro de amonio*. Este compuesto se designa en las artes con el nombre de *muriato de amoniaco ó sal amoniaco*. Antes se sacaba esclusivamente del Egipto en cuyo pais le preparaban sublimando la grasa resultante de la combustion del estiércol de los camellos. En el dia emplean en su preparacion el líquido acuoso procedente de la destilacion de las materias animales, ó de la de la ulla para la fabricacion del gas del alumbrado. Fácil es comprender que conteniendo estas aguas carbonato de amoniaco y filtrándolas por sulfato de cal debe producirse por doble descomposicion carbonato de cal y sulfato de amoniaco: se concentra el líquido que tiene en disolucion sulfato de amoniaco y se añade sal marina. A cierta época

de la concentracion, el sulfato de sosa menos soluble se separa y el cloruro de amonio queda en las aguas madres: se obtiene por evaporacion en forma cristalina y se completa su purificacion sublimándole.

Tambien podria obtenerse descomponiendo por el ácido clorídrico las orinas en putrefaccion que contienen carbonato de amoniaco procedente de la destruccion de la urea.

Empleando el cloruro de manganeso para depurar el gas, se obtiene tambien cloridrato de amoniaco que se halla en disolucion. Este licor separado por decantacion de los productos insolubles, da por evaporacion en calderas de plomo sal amoniaco cristalizada que se utiliza para las diferentes necesidades de la industria.

§ 932. En el comercio se halla en forma de panes semiesféricos bastante voluminosos, obtenidos por sublimacion.

Tiene cierta flexibilidad. Cristalizada por la vía húmeda, se presenta en forma de prismas muy delgados que se agrupan de manera que presentan el aspecto de hojas de helecho ó de barbas de pluma. Se disuelve en 2,72 partes de agua fria y en su peso de agua hirviendo.

Se emplea para limpiar ciertos metales y especialmente el cobre. Tambien sirve para precipitar el platino de su disolucion en agua régia. Destilada con cal viva deja desprender gas amoniaco. Su fórmula es:

$$AzH^4,Cl.$$

Puede obtenerse directamente haciendo llegar á una campana llena de mercurio una mezcla de volúmenes iguales de gas clorídrico y gas amoniaco.

El cloruro de amonio tiene una gran tendencia á unirse con ciertos cloruros metálicos, y especialmente con los de las últimas secciones para formar *cloro-sales*. En estos diversos compuestos desempeña exactamente el mismo papel que el cloruro de potasio.

Casi todos los óxidos metálicos le descomponen bajo la influencia del calor con formacion de cloruros y al mismo tiempo se produce azoe y agua. Por esta razon se emplea para limpiar los metales y especialmente el cobre. Tal es el caso del estañado de los utensilios fabricados con este metal.

§ 933. El *bromuro de amonio* se parece mucho al compuesto anterior. Se obtiene directamente por medio del ácido bromídrico y del amoniaco. Espuesto al aire toma color amarillo por que queda en libertad una pequeña cantidad de bromo y se vuelve alcalino. Su fórmula es:

$$AzH^4,Br.$$

§ 934. El *yoduro de amonio* se prepara del mismo modo que el bromuro.

Como los anteriores, cristaliza en cubos. Su disolucion abandonada al aire toma color pardo y se carga de amoniaco libre. Su fórmula es:

$$AzH^4,I.$$

§ 935. El *fluoruro de amonio* se prepara destilando una mezcla de 1 parte de sal amoniaco y 2 $^1/_2$ de fluoruro de sodio, ambos en polvo fino. Su fórmula es:

$$AzH^4,Fl.$$

§ 936. *Sulfidrato de amoniaco ó sulfuro de amonio.* Este compuesto se obtiene poniendo en presencia á una baja temperatura una mezcla de gas amoniaco y ácido sulfídrico secos, en la proporcion de 4 á 2 volúmenes. Es preciso tener cuidado de operar sin contacto del aire. El sulfuro de amonio se deposita sobre las paredes de la vasija en forma de cristales trasparentes, algunas veces un poco amarillentos. Estos cristales son muy volátiles.

Cuando quiere obtenerse una disolucion de este producto, es menester hacer pasar una corriente de ácido sulfídrico por una disolucion concentrada de amoniaco. Su fórmula es:

$$AzH^4S.$$

Este cuerpo puede unirse con el ácido sulfídrico, y entonces produce un compuesto representado por

$$AzH^4,S+HS.$$

que corresponde al sulfidrato de potasa.

El sulfidrato de amoniaco se usa de contínuo en los laboratorios como reactivo. En efecto, echado en una disolucion salina cuyo metal pertenezca á una de las 5 últimas secciones, dá orígen á precipitados de sulfuros, cuyo color ó solubilidad en un esceso de sulfuro alcalino suministran preciosas indicaciones relativamente á la naturaleza del metal existente en la disolucion.

La disolucion de los sulfuros de amonio adquiere rápidamente por su esposicion al aire un color amarillo naranjado á consecuencia de la formacion de sulfuros sulfurados.

§ 937. *Sulfuro de amonio sulfurado.* Este compuesto, que parece asemejarse al bisulfuro de potasio, se conoce con el nombre de *licor fumante de Boyle,* del nombre de su inventor. Esparce al aire densos humos, pero apenas lo verifica en una campana llena de hidrógeno ó de azoe. Este producto se prepara destilando una mezcla compuesta de 1 parte de cal, 1 de sal amoniaco y $^1/_2$ de azufre.

§ 938. *Carbonatos de amoniaco.* Se conocen tres, á saber:

1.°	El carbonato néutro.	$CO^2,AzH^4O,$
2.°	El sesquicarbonato.	$^3/_2CO^2,AzH^4O,$
3.°	El bicarbonato.	$2CO^2,AzH^4O+HO.$

El carbonato néutro de amoniaco no se conoce en estado libre; no existe mas que en disolucion en el agua. Si se trata de evaporarle se destruye en amoniaco y en bicarbonato.

El *carbonato anhidro* se obtiene mezclando juntos 1 volúmen de gas carbónico y 2 de gas amoniaco secos: se forma un producto sólido, blanco, que cristaliza en las paredes de la vasija. Empleando uno ú otro de estos gases en esceso, la combinacion se efectúa siempre en las mismas proporciones en volúmen con tal que los gases estén secos. Tratando esta sal con agua, se transforma en sesquicarbonato. Quizá seria mas racional considerarla como una mezcla de carbonato néutro y de carboamida. En efecto, tendriamos:

$$2(CO^2,AzH^3)=CO,AzH^2+CO^2,AzH^4,O.$$

§ 939. El *sesquicarbonato,* conocido con el nombre de *sal volátil de Inglaterra,* se prepara calentando en una retorta de vidrio una mezcla de 8 partes de sal amoniaco y 10 de creta: es preciso tener cuidado de que las materias empleadas estén bien secas. El sesquicarbonato viene á condensarse en el recipiente en forma de una materia blanca, trasluciente, que presenta una estructura cristalina.

La produccion de esta sal se esplica por medio de la ecuacion siguiente:

$$3(Cl,AzH^4)+3(CO^2,CaO)=2(^3/_2CO^2,AzH^4O)+AzH^3+HO+3CaCl.$$

En las artes se emplean retortas de vidrio enlodadas: el recipiente es de plomo y formado de dos piezas, con lo cual puede sacarse la sal sin romper la vasija.

Esta sal presenta un fenómeno singular: cuando se destila, el ácido carbónico y el amoniaco quedan libres y pueden existir algun tiempo en estado gaseoso; solo al cabo de cierto tiempo se reproduce la combinacion.

§ 940. El *bicarbonato* se obtiene haciendo pasar una corriente de ácido carbónico por una disolucion de amoniaco cáustico ó de sesquicarbonato de amoniaco. Es bastante soluble en agua. No tiene olor alguno amoniacal. Su sabor y sus reacciones no son alcalinas.

Su disolucion calentada se descompone: una parte del ácido carbónico se separa y queda reducida al estado de sesquicarbonato.

§ 941. El ácido bórico forma tres compuestos definidos con el amoniaco

una sal néutra, una sesquisal y una bisal. La primera es bien conocida, las otras dos apenas se han examinado.

El *borato néutro* se obtiene disolviendo el ácido bórico en un gran esceso de amoniaco débil y evaporando el líquido. Cristaliza en prismas romboidales que contienen 4 equivalentes de agua de cristalizacion y se eflorecen por su esposicion al aire. Un calor rojo le descompone enteramente, se desprende el amoniaco y se obtiene un residuo de ácido bórico.

El *biborato* se obtiene disolviendo en caliente en el amoniaco cáustico bastante ácido bórico para que desaparezca completamente la reaccion alcalina. El líquido deja depositar la sal por enfriamiento en forma de prismas exagonales.

El *sesquiborato* se prepara saturando el ácido bórico cristalizado con gas amoniaco seco.

§ 942. El *ácido fosfórico* forma con el amoniaco dos combinaciones definidas.

El *fosfato néutro* cristaliza en prismas de seis caras terminados con pirámides cuadrangulares. Su sabor es picante, reacciona sobre el jarabe de violetas como los álcalis. Es muy soluble en agua y se eflorece por su esposicion al aire seco. Se descompone bajo la influencia de una temperatura elevada, se desprende el amoniaco y queda por resíduo ácido fosfórico en forma de un vidrio fundido. Se representa por la fórmula:

$$PhO^5,2(AzH^4O)+HO.$$

§ 943. El *bifosfato* se prepara saturando con amoniaco el fosfato ácido de cal obtenido tratando los huesos calcinados con ácido sulfúrico diluido. Por evaporacion del líquido se obtienen cristales voluminosos.

El calor le descompone como el anterior. Se representa por la fórmula:

$$PhO^5,(AzH^4O+2HO).$$

§ 944. El *ácido arsénico* forma con el amoniaco dos combinaciones que ofrecen las mayores analogías con las anteriores. Se representan por las fórmulas:

$$AsO^5,(2AzH^4O+HO)$$

$$\text{y} \quad AsO^5,(AzH^4O+2HO).$$

§ 945. El *sulfato de amoniaco néutro* se prepara, ya saturando con ácido sulfúrico el líquido amoniacal obtenido por la destilacion de las materias animales, ya haciendo pasar este líquido por un filtro de sulfato de cal.

La mayor parte del sulfato de amoniaco que se prepara en la actualidad en París, se obtiene con los orines de las letrinas. Para ello se ponen en una gran caldera de palastro de forma cilíndrica orines en putrefaccion y cal apagada, y de este modo se desprende amoniaco libre que se recoje en ácido sulfúrico de 52 grados. La disolucion se évapora en seguida hasta que cristalice, en calderas de plomo.

Las aguas amoniacales obtenidas en la fabricacion del gas del alumbrado pueden tratarse de una manera enteramente semejante.

Tambien podrian hacerse reaccionar sulfatos metálicos sobre las aguas amoniacales; el mas apropósito es el vitriolo verde ó sulfato de protóxido de hierro.

El sulfato de amoniaco cristaliza en prismas de seis caras, terminados por pirámides tambien de seis caras. Es soluble en 2 partes de agua fria y 1 de agua hirviendo. No se altera por su esposicion al aire á la temperatura ordinaria y se eflorece en el aire caliente. Bajo la influencia de una temperatura más elevada pierde una parte de su amoniaco y pasa al estado de sulfato ácido. Calentándole todavía más, desprende azoe, agua, y se produce sulfito que se condensa en forma de un polvo blanco. Se une con el sulfato de alúmina y forma el alumbre amoniacal. Su fórmula es:

$$SO^3,AzH^4O.$$

Cuando en vez de hacer actúar el ácido sulfúrico hidratado sobre una disolucion de amoniaco cáustico ó de carbonato de amoniaco se ponen en presencia ácido sulfúrico anhidro y gas amoniaco seco, se obtiene un producto representado por la fórmula:

$$4SO^3,3AzH^3$$

y designado con el nombre de *sulfoamida*. Las propiedades del amoniaco y del ácido sulfúrico se hallan enteramente encubiertas en este curioso compuesto.

Disuelto este último en agua y tratado con agua de barita ó cloruro de bario amoniacal, dá un nuevo compuesto derivado del anterior que se representa por la fórmula:

$$3SO^3,AzH^3,2BaO.$$

§ 946. Los ácidos sulfuroso é hiposulfúrico reaccionando sobre una disolucion acuosa de amoniaco, dan orígen á productos que cristalizan por evaporacion.

El ácido sulfuroso y el amoniaco bien secos, dan por su reaccion un producto conocido con el nombre de *sulfimida* que representa propiedades análogas á las de la sulfoamida.

§ 947. El *azoato de amoniaco* cristaliza en largos prismas trasparentes de seis caras y muy brillantes. Su sabor es picante, es muy soluble en agua y produce al disolverse en este líquido un frio bastante notable. Calentado ligeramente esperimenta la fusion acuosa y se vuelve opaco. A 200° se descompone en agua y en protóxido de azoe. Si la descomposicion se verifica con rapidez, el protóxido queda mezclado con bióxido. Echándole en un crisol enrojecido se inflama de pronto dando orígen en este caso á los productos ordinarios de la descomposicion de los azoatos. Su fórmula es:

$$AzO^5,AzH^4O.$$

§ 948. El *clorato de amoniaco* es fulminante y detona cuando se calienta. Es análogo al clorato de potasa y su fórmula es:

$$ClO^5,AzH^4O.$$

§ 949. El *yodato de amoniaco* se obtiene saturando el ácido yódico con amoniaco. Se presenta en forma de cristales granujientos que detonan cuando se calientan brúscamente, y su fórmula es:

$$IO^5,AzH^4O.$$

§ 950. El amoniaco forma compuestos sumamente interesantes, uniéndose á los diversos cloruros metálicos ó no metálicos.

En ciertos casos, el amoniaco anhidro se combina con los cloruros y parece desempeñar el papel del agua en muchas de estas combinaciones.

En otras circunstancias se forma por una parte ácido clorídrico que se une al esceso de amoniaco y por otra una ámida.

Tambien se obtienen otras veces sal amoniaco y un azoturo. Por último, como el metal no es susceptible de formar combinaciones en las condiciones en que se verifica la reaccion, se separa en estado metálico.

El amoniaco se conduce respecto de un gran número de oxisales del mismo modo que con los cloruros correspondientes. Estos compuestos se preparan fácilmente sometiendo las sales anhidras á la accion de una corriente de gas amoniaco seco hasta qúe cese de manifestarse la absorcion.

Las sales anhidras que tienen la propiedad de unirse con el agua para dar productos definidos y cristalizables se combinan tambien, con pocas escepciones, con el amoniaco que reemplaza el agua de cristalizacion en la totalidad ó en parte.

AMIDAS.

§ 951. Cuando se somete una sal amoniacal á la accion de un calor moderado, se desprende agua y se obtiene un residuo en el que no se encuentran ni

las propiedades del ácido ni las del amoniaco. Sometiendo este producto á influencias que determinen la fijacion de los elementos del agua, se encuentra inmediatamente regenerada la sal amoniacal.

Tal es el curioso resultado que observó por primera vez M. Dumas, hace veinticinco años, sometiendo á la destilacion seca el oxalato de amoniaco. El producto resultante de esta accion que designó con el nombre de *oxamida*, puede considerarse como el tipo de una familia numerosa á la que dió el nombre de *amidas*.

Se distinguen tres géneros de amidas, á saber:

Amidas néutras,

Amidas ácidas,

Amidas básicas.

§ 952. Las amidas néutras pueden obten rse por diferentes métodos.

El primero consiste en destilar las sales amoniacales. Así preparó M. Dumas por primera vez la oxamida. En efecto, tenemos:

$$\underbrace{C^2O^3,AzH^3HO}_{\text{oxalato de amoniaco}}=2HO+\underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{oxamida}}.$$

El segundo, mucho mas cómodo, consiste en hacer reaccionar el amoniaco líquido sobre el éter del ácido cuya amida quiere prepararse. Tal es el procedimiento muy sencillo que puede emplearse para preparar la oxamida; haciendo reaccionar una disolucion acuosa de amoniaco sobre éter oxálico: en efecto, resulta:

$$\underbrace{C^2O^3,C^4H^5O}_{\text{éter oxálico}}+AzH^3=\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{alcool}}+\underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{oxamida}}.$$

Este método es de una aplicacion general y permite calcular la cantidad de amida que debe producirse; mientras que en la destilacion de las sales amoniacales se forma una gran cantidad de productos secundarios que necesariamente producen una pérdida considerable de la sustancia que se trata de obtener.

En ciertos casos se forma inmediatamente la amida: tal es el resultado que se observa con el éter oxálico: en otros, debe prolongarse el contacto por algunas horas. Por último, hay amidas que exijen muchos meses para formarse enteramente. En estas circunstancias se puede favorecer singularmente la produccion de la amida, introduciendo la mezcla de amoniaco y éter en un tubo cerrado á la lámpara que se espone por algunos dias á la accion de una temperatura de 100 grados.

Tambien pueden obtenerse las amidas por la accion recíproca del gas amoniaco seco y de los ácidos anhidros. Tal es el procedimiento que generalmente se emplea para la preparacion de las amidas ácidas.

Por último, pueden obtenerse un gran número de amidas haciendo obrar el gas amoniaco seco sobre cuerpos clorados: asi es que por la accion de este gas sobre el ácido cloro-carbónico, sobre el cloro-sulfúrico y sobre el cloruro de acetila se obtiene la carboamida, la sulfoamida y la acetamida, produciéndose además cierta cantidad de sal amoniaco. Estas diversas reacciones pueden definirse del modo siguiente:

$$CO,Cl+2AzH^3=ClH,AzH^3+CO,AzH^2$$
$$SO^2,Cl+2AzH^3=ClH,AzH^3+SO^2,AzH^2$$
$$C^4H^3O^2Cl+2AzH^3=ClH,AzH^3+C^4H^3O^2,AzH^2.$$

Si el cloruro, el bromuro y el yoduro empleados contienen radicales que funcionen como el hidrógeno, tales como el metilo, el etilo, el amilo, el fenilo, etc.: la amida que resulta tiene en este caso propiedades básicas enérgicas, y dá orígen á un verdadero amoniaco. Entraremos en largos detalles respecto á la

formacion de este producto cuando en la leccion siguiente tracemos la historia de las bases orgánicas.

M. Gerhardt aconseja que se reemplace el gas amoniaco seco por carbonato de amoniaco anhidro. Este método, muy cómodo para la preparacion de las amidas insolubles ó poco solubles, consiste en tratar directamente en frio el carbonato de amoniaco sólido del comercio por los cloruros correspondientes á los ácidos cuyas amidas quieren formarse. Basta triturar el cloruro en un mortero con carbonato de amoniaco y calentar ligeramente la masa, para obtener la amida correspondiente, la que por medio de lociones de agua fria queda desembarazada en seguida de la sal amoniacal y del esceso del carbonato.

Las sales amoniacales formadas por los ácidos polibásicos, sometidas á la accion de un calor moderado, desprenden agua y dejan por residuo amidas ácidas á que se da el nombre de *ácidos amidados*. Tal es el caso de la destilacion del bioxalato de amoniaco.

$$\underbrace{C^4O^6(AzH^4O,HO)}_{\text{bioxalato de amoniaco}} = 2HO + \underbrace{C^4H^3AzO^6}_{\text{ácido oxámico}}.$$

Estos mismos ácidos se originan tambien cuando se hace obrar el gas amoniaco seco sobre el ácido polibásico anhidro. En este caso se forma una sal amoniacal de ácido amidado. Con el ácido sucínico anhidro tendremos, por ejemplo:

$$\underbrace{C^8H^4O^6}_{\text{ác. sucínico}} + 2AzH^3 = \underbrace{C^8H^6AzO^5,AzH^4O}_{\text{sucinamato de amoniaco}}.$$

§ 953. Las amidas regeneran las sales amoniacales fijando los elementos del agua. Puede conseguirse este resultado hirviéndolas por mucho tiempo con este líquido al aire libre; en este caso la transformacion es muy lenta; pero se hace mucho mas rápida operando en una vasija cerrada á una temperatura superior á 100 grados.

El contacto de los álcalis y de los ácidos favorece la transformacion de las amidas en sales amoniacales, en razon de la afinidad de los primeros para con el amoniaco, ó de los segundos para con los ácidos que tienden á producirse. Si se opera en frio, la accion es muy lenta; pero por el contrario, se hace muy rápida á la temperatura de la ebulicion: tales son los resultados que producen los ácidos y las bases diluidas en agua. Los ácidos concentrados pueden obrar de un modo enteramente diverso: asi es que el ácido sulfúrico diluido da con la oxamida sulfato de amoniaco y ácido oxálico: mientras que el mismo ácido concentrado produce sí sulfato de amoniaco, pero á la vez se obtiene un desprendimiento de ácido carbónico, de óxido de carbono y de cianógeno.

Las amidas de los ácidos monobásicos sometidas á la accion simultánea del calor y de los cuerpos deshidratantes pierden dos moléculas de agua, dando entonces orígen á compuestos que se designan con el nombre de *nitrilos*; asi es que la acetamida

$$C^4H^5AzO^2$$

da el compuesto:

$$C^4H^3Az,$$

que se designa con el nombre de *acetonitrilo*.

Estos últimos reproducen la amida fijando 2 equivalentes de agua, y por consiguiente, la sal amoniacal fijando 4. Un ácido monobásico forma, pues, una amida perdiendo 2 moléculas de agua, y perdiendo 4 dá un nitrilo. El protóxido de azoe producido por destilacion del ácido azótico, representa, pues, el nitrilo azótico. Los ácidos amidados, perdiendo dos moléculas de agua, dan amidas de otra especie á que se dá el nombre de *imidas*, y que se conducen

respecto de ellos del mismo modo que los nitrilos con respecto á las amidas néutras.

§ 954. Al reunir los compuestos anteriores de la sustancia obtenida por la accion del potasio sobre el amoniaco, fué preciso considerar los productos precedentes como compuestos del producto AzH^2, equivalente de O ó de Cl, á que se dá el nombre de *amidógeno* con los radicales de los diferentes ácidos; de modo que se produzcan amiduros análogos á los óxidos. Cuando despues por la destilacion bien conducida de las sales amoniacales ácidas, formadas por ácidos polibásicos ó por la accion del amoniaco seco sobre los mismos ácidos anhidros, se han obtenido nuevos compuestos designados con el nombre de *ácidos amidados,* no fué posible admitir en la constitucion de estos cuerpos la existencia del amidógeno AzH^2. M. Laurent hizo intervenir desde luego un nuevo radical formado de azoe y de hidrógeno, al que dió el nombre de *imidógeno,* asignándoles la fórmula:

$$AzH.$$

Pero este nuevo radical no tardó en llegar á ser insuficiente á consecuencia del descubrimiento de nuevas amidas enteramente libres de hidrógeno: tal es una de las formadas por el ácido fosfórico, cuya composicion está representada por la fórmula:

$$AzPhO^2.$$

Mr. Gerhardt, con el fin de hacer desaparecer todas estas dificultades propuso hacer derivar todas las amidas del tipo amoniaco, del mismo modo que del tipo agua deriva los alcooles, los éteres y los ácidos. Y asi como partiendo del agua se pueden escribir las fórmulas del alcool, del éter y del ácido acético diciendo:

Agua.	$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$	$O^2 = 4$ vol.
Alcool.	$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$	$O^2 = 4$ vol.
Eter	$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$	$O^2 = 4$ vol.
Acido acético . . .	$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\}$	$O^2 = 4$ vol.

del mismo modo, partiendo del amoniaco, se tendrá:

Amoniaco	$\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$	Az
Etilamida.	$\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$	Az
Acetamida	$\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$	Az

Si llamamos *monobásico* á un ácido derivado de una molécula de agua

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

en la que una molécula de hidrógeno esté reemplazada por un radical negativo, acetilo, benzoilo, etc.; la amida correspondiente á la sal néutra de este ácido estará representada por una molécula de amoniaco, en la que una molécula de hidrógeno estará reemplazada por este mismo radical negativo: tendremos, pues,

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol.}$$

$$\text{Acido acético} \ldots \left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol.}$$

$$\text{Amoniaco} \ldots \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = 4 \text{ vol.}$$

$$\text{Acetámida} \ldots \left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = 4 \text{ vol.}$$

Si denominamos *bibásico* al ácido derivado de 2 moléculas de agua

$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$$

en la cual estén reemplazadas dos moléculas de hidrógeno por un radical negativo, se dirá que la amida correspondiente á la sal néutra de este ácido estará representada por 2 moléculas de amoniaco, en las que 2 equivalentes de hidrógeno estarán reemplazados por el mismo radical negativo biatómico: así tendremos:

$$\text{Agua} \ldots \left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$$

$$\text{Acido sucínico} \ldots \left\{\begin{matrix} C^4H^4O^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$$

Igualmente, considerando como ácido tribásico un ácido derivado de 3 moléculas de agua:

$$\left.\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6$$

tendremos:

$$\text{Ac. fosfórico anhidro} \ldots \left\{\begin{matrix} PhO^2 \\ PhO^2 \end{matrix}\right\} O^6$$

$$\text{Ac. fosfórico hidratado} \left\{\begin{matrix} PhO^2 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6$$

$$\text{Fosfamida} \ldots \left\{\begin{matrix} PhO^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^2$$

Partiendo de este punto de vista, esto es, considerando las amidas como azoturos, del mismo modo que se consideran los ácidos como óxidos, ha conseguido M. Gerhardt verificar sobre las amidas por medio de los cloruros orgánicos, sustituciones análogas á las que M. Hoffmann habia hecho sobre el amoniaco valiéndose de los yoduros de los radicales alcoólicos. Así es como haciendo actúar dos veces sucesivas el cloruro de acetilo sobre la acetamida, se tiene por último el compuesto:

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} Az$$

La única diferencia que hay entre los productos de sustituciones hechas por M. Hoffmann y los obtenidos por M. Gerhardt es, que al paso que en aquellos se encuentra todo entero el carácter básico del amoniaco, estos, por el contrario, tienden á acercarse á los ácidos. De donde se sigue que un mismo tipo puede á la vez comprender ácidos, bases y cuerpos néutros, estando colocados los primeros en uno de los estremos de la série, los segundos en el opuesto, y los cuerpos néutros formando, por decirlo así, el tránsito del uno al otro estremo, se encuentran en el centro. Ya volveremos á hablar de esto cuando tratemos de la historia de las bases orgánicas.

LECCION CUADRAGÉSIMA-SESTA.

GENERALIDADES SOBRE LAS MATERIAS ORGANICAS.—ANÁLISIS INMEDIATA.—ANÁLISIS ELEMENTAL.

Distincion entre las sustancias orgánicas y las organizadas.—Movilidad de los elementos en las sustancias orgánicas; su fácil fraccionamiento bajo la influencia de los reactivos, y transformacion de los productos complejos de la economía en otros más simples formados tambien bajo el influjo de la vida.—Accion del calor sobre las materias orgánicas.—Accion de los ácidos y de las bases.—Principios de la análisis inmediata.—Análisis elemental.—Dosificacion del carbono, del hidrógeno, del azoe, del cloro, del bromo, del azufre.—Determinacion del equivalente químico de las sustancias ácidas, básicas y néutras.

GENERALIDADES SOBRE LAS MATERIAS ORGÁNICAS.

§ 955. Bajo el nombre de *materias orgánicas* se designan la inmensa variedad de compuestos que se forman en el organismo vivo de los vejetales y de los animales, y de aquí la division que adoptaron los antiguos, de *química vejetal y química animal.*

Cuando estas sustancias son cristalizables ó susceptibles de formar combinaciones cristalizadas, ó bien cuando se volatilizan sin esperimentar descomposicion alguna á una temperatura fija; en una palabra, cuando presentan caractéres marcados y bien definidos, asemejándose en el conjunto de propiedades á los compuestos de naturaleza mineral, se las denomina *sustancias orgánicas*.

Por el contrario, se llaman *sustancias organizadas,* aquellas que como el almidon, el leñoso, la fibrina, la albúmina, etc., sirven para las funciones vitales.

Las sustancias vejetales y animales están ligadas muy estrechamente con las minerales: en efecto, diariamente vemos originarse compuestos de muy diversa naturaleza vejetal bajo la influencia del ácido carbónico, del vapor de agua y del amoniaco que entran en la constitucion de la atmósfera, en medio de la cual se desarrollan las plantas. De aquí resulta que las materias animales y vejetales solo deben contener en su estado mas complejo, carbono, hidrógeno, oxígeno y azoe. En efecto, estos cuatro elementos constituyen casi la totalidad de estas sustancias: á su lado, no obstante, hay débiles cantidades de materias minerales, cuya naturaleza varía con las especies, que tambien parecen ligadas estrechamente con su existencia, y quedan en forma de cenizas cuando se quema la materia orgánica en contacto del aire.

§ 956. Todavía desconocemos absolutamente los medios que la naturaleza pone en juego para engendrar bajo la influencia de algunas materias inorgánicas, la goma, el azúcar, el almidon, la fibra leñosa, la grasa y los materiales tan complejos de la sangre y de la materia cerebral. No conocemos la vida mas que por sus efectos, pero ignoramos completamente la causa.

A este problema viene á agregarse otro no menos complicado, que es el de la individualidad. En efecto, ¿no vemos las plantas que engendran los venenos mas activos crecer en el mismo suelo y al lado de los vejetales que producen las sustancias alimenticias?

Es verdad que todas las materias orgánicas están formadas de carbono, de hidrógeno, de oxígeno y á veces de azoe: y sin embargo, las plantas y los animales no pueden apropiarse estos elementos sino cuando se les presentan bajo ciertas formas y en condiciones dadas.

¡Cosa notable! Bajo la influencia de esta fuerza desconocida que se llama *vida*, por medio de moléculas simples, *ácido carbónico*, *agua*, *amoniaco*, los vejetales elaboran estas moléculas tan complejas que sirven para la alimentacion del hombre y de los animales. Si la vida cesa, estas moléculas, abandonadas á sí mismas, se disocian, se fraccionan bajo la influencia de otras fuerzas que desempeñan un papel precisamente inverso, y que hemos designado con el nombre de *fuerzas químicas*, para formar grupos mas sencillos.

§ 957. Todas las materias que se sacan del reino orgánico no contienen azoe; asi el leñoso, el almidon, el azúcar, el ácido tártrico contienen solo carbon, hidrógeno y oxígeno. Algunos compuestos no contienen mas que carbono é hidrógeno. Ejemplos: aceites de trementina y de limon. Otros no contienen mas que carbono y oxígeno. Ejemplos: ácido oxálico y melítico anhidros.

Por último, hay algunos que no contienen mas que carbono y azoe. Ejemplo: cianógeno.

Las sustancias orgánicas, tienen, pues, todas un elemento comun que es el carbono: y puede decirse que el estudio de las materias orgánicas no es mas que el estudio de las combinaciones del carbono.

§ 958. Aunque nuestros procedimientos de laboratorio no se parezcan en nada á los que emplea la naturaleza, hace algunos años, sin embargo, que se ha podido rehacer un cierto número de sustancias enteramente idénticas á las que se producen bajo la influencia del órganismo vivo.

Tal es la transformacion del almidon en azúcar de frutos, del azúcar en ácido oxálico, del leñoso en ácido fórmico, de la salicina en hidruro de salicila, del cianato de amoniaco en urea.

En todas estas reacciones, se convierten las moléculas complejas é instables en moléculas mas simples y por consiguiente mas estables: asemejándose asi cada vez mas las sustancias orgánicas á los productos de la naturaleza mineral.

Podemos muy bien transformar el almidon en azúcar, este en ácido oxálico y este último en agua y ácido carbónico; pero solo la vida parece capaz de producir el efecto contrario: esto no obstante, de algunos años á esta parte, como tendré ocasion de demostrarlo en el curso de estas lecciones, se han llegado á reproducir por medio de sustancias de composicion simple, compuestos mucho mas complejos.

§ 959. Todas las sustancias orgánicas son sólidas ó líquidas á la temperatura ordinaria: sus demás propiedades físicas varían considerablemente de unas á otras; asi es que unas son volátiles como el alcool, éter, el alcanfor, el ácido benzóico y los aceites esenciales: otras pueden evaporarse en gran parte convirtiéndose en un gas inerte como le sucede al añil, y por último otras que son en mayor número, son absolutamente fijas.

Las primeras no esperimentan ninguna alteracion cuando se destilan.

Las segundas se descomponen y se volatilizan parcialmente.

Las últimas se descomponen completamente, originando productos que varían segun la naturaleza de la sustancia sometida á la destilacion y segun la temperatura á que se espone.

Estos productos son en las sustancias exentas de azoe, agua, gases, ácido carbónico y óxido de carbono; carburos gaseosos de hidrógeno, ácido acético y aceites empireumáticos.

Las azoadas dan además ácido cianídrico y amoniaco, que se une á los ácidos que se originan al mismo tiempo.

Sucede algunas veces que la sustancia sometida á la destilacion se fracciona en productos que guardan una relacion simple con la sustancia primitiva: tales son los ácidos cítrico, tártrico y málico. A las sustancias formadas en estas circunstancias se les dá el nombre de *productos pirogenados*.

El calor produce algunas veces fenómenos de dimorfismo: así sucede con el azúcar piedra, que calentado hasta el punto de fusion se transforma en una materia trasparente, de aspecto vítreo á que se ha dado el nombre de *azúcar de cebada*. La composicion de estos dos cuerpos es la misma, pero sus propiedades han esperimentado notables modificaciones. Así es que el azúcar de cebada ha perdido la facultad de cristalizar y no exije para fundirse mas que una temperatura de 90°, mientras que el azúcar cristalizado necesita 180°. Es debida esta notable modificacion á la misma causa que transforma el azufre duro en azufre blando: y en efecto, el azúcar de cebada no difiere del azúcar cristalizado isno en haber fijado cierta cantidad de calórico latente. Algunas veces tambien el calor produce fenómenos de isomerismo. Tal sucede con la albúmina líquida, en la que el calor determina la coagulacion.

§ 960. Algunas materias orgánicas cuando están húmedas ó disueltas se descomponen espontáneamente á la temperatura ordinaria. Las condiciones mas á propósito para que tengan lugar estas descomposiciones son el aire que marque 80° en el higrómetro de Saussure y una temperatura que se halle entre 15 y 25°. Los dos estremos de la escala termométrica son por el contrario favorables á la conservacion de estas sustancias.

Los fenómenos producidos en estas circunstancias se conocen con los nombres de fermentacion, putrefaccion y eremacausia, segun la naturaleza de las sustancias á que se aplican y de los productos que son consecuencia de aquellas.

El oxígeno favorece por punto general esta especie de descomposiciones. El agua casi nunca obra en frio sobre estas sustancias sino como disolvente. Las en que predomina el oxígeno son por lo general muy solubles; por el contrario, las que son ricas en carbon y en hidrógeno apenas se disuelven, al paso que lo verifican fácilmente en el alcool, el éter y los aceites volátiles, cuerpos que como ellos encierran estos elementos en gran proporcion.

§ 961. El hidrógeno, el azoe, el carbono, el boro y el silicio no tienen accion sobre las sustancias orgánicas.

El azufre y el fósforo se disuelven en algunas y con especialidad en las materias oleosas.

El cloro y el bromo atacan casi todas las materias orgánicas transformándolas en productos nuevos que la mayor parte de las veces no se diferencian de la sustancia primitiva sino por la sustitucion de uno, dos, tres, etc., equivalentes de cloro ó de bromo por uno, dos, tres etc., equivalentes de hidrógeno. Cuando el yodo obra sobre estas materias se conduce de un modo análogo. En todo caso el agrupamiento mecánico primitivo de la sustancia no ha esperimentado la menor modificacion.

Las bases minerales se unen directamente con las sustancias ácidas y forman sales. Cuando la potasa ó la sosa actúan sobre sustancias neutras dan orígen á varios resultados, pero siempre muy marcados: con un gran número de materias

neutras forman hácia los 200° ácidos acético y oxálico. Si la sustancia es azoada se desprende además amoniaco y se obtiene frecuentemente como residuo un cianuro.

El amoniaco obra de un modo especial: en algunos casos produce compuestos del género de las amidas. La accion de los ácidos es muy vária: nosotros no examinaremos mas que la de los ácidos sulfúrico, azótico y fosfórico.

El primero las descompone determinando la formacion de cierta cantidad de agua á espensas de sus elementos y reduciéndolos á las formas mas sencillas: así sucede con el alcool; á quien fracciona en agua y en hidrógeno bicarbonado: si se eleva demasiado la temperatura las descompone, destruyéndose tambien él.

Algunas veces forma con la materia orgánica compuestos ácidos particulares, susceptibles de producir con las bases sales prefectamente cristalizadas en las que sus propiedades se encuentran completamente encubiertas, v. g. el alcool que mezclado con el ácido sulfúrico concentrado produce ácido sulfovínico. Otras veces, por último, lejos de conducirse como un cuerpo deshidratante fija una cierta cantidad de agua sobre la molécula de la sustancia en cuya presencia actúa. De este modo es como transforma el almidon, la destrina y la celulosa en una materia azucarada designada con el nombre de glucosa, idéntica á la materia azucarada de los frutos ácidos.

El ácido fosfórico anhidro, en virtud de la gran afinidad que tiene con el agua, mediante la cual no se descompone como el ácido sulfúrico produce reacciones muy marcadas que se utilizan ventajosamente.

El ácido azótico descompone casi todas las sustancias orgánicas. En la mayor parte de casos las destruye provocando una combustion parcial de los elementos de la sustancia orgánica y originando productos mucho mas simples; por ej. la transformacion de la fécula en ácido oxálico. Algunas veces obra cediendo un equivalente de oxígeno que uniéndose con otro de hidrógeno forma agua, mientras que el ácido hipoazótico puesto en libertad se sustituye á la molécula de hidrógeno para dar orígen á un compuesto nuevo cuya derivacion se esplica fácilmente. En efecto, tenemos:

$$C^aH^bO^c + AzO^5,HO = 2HO + C^a(H^b - {}^t,AzO^4)O^c.$$

§ 962. Examinando atentamente los diversos compuestos de naturaleza orgánica, se ve que, lo mismo que en la naturaleza mineral, existen productos de los que no sería fácil separar varias especies de materia sin alterar evidentemente sus propiedades y constitucion: á estos se les designa con el nombre de *principios inmediatos*. Estos productos pueden unirse entre sí en proporciones rigurosamente determinadas, dando entonces orígen á compuestos perfectamente definidos: ó bien pueden mezclarse, por decirlo así, en proporciones indefinidas y entonces constituyen simples mezclas análogas á estos minerales que antes nos han permitido estraer los diferentes cuerpos simples y compuestos de naturaleza inorgánica que encierran.

Dada una semilla, un fruto, una hoja, cualquier órgano animal, se puede, como en el caso de los productos naturales de naturaleza mineral, tratar desde luego de sacar de él los principios inmediatos que contiene. Esta especie particular de análisis, de suyo muy delicada y que necesita la aplicacion de métodos muy variados, recibe el nombre de *análisis inmediata*. Es aplicable á todos los cuerpos organizados cuyas especies se desea aislar sin conocer la naturaleza de los elementos que entran en su composicion. Si queremos ir mas allá y determinar la naturaleza y proporcion exactas de los elementos que forman estas especies, usaremos métodos particulares que constituyen el *análisis elemental*.

Supongamos que se trate de hacer el análisis de un producto natural compuesto de diversos principios mezclados en proporciones indeterminadas: tomemos por ejemplo una almendra, simiente formada de diversos principios inme-

diatos que mezclados en proporciones indefinidas constituyen por su reunion la almendra. La cuestion que aquí se trata de resolver consiste en separar estos principios, aislarlos de modo que se los pueda estudiar separadamente con toda profundidad, bien sea con objeto de crear nuevos métodos de estraccion mas sencillos, ó bien para esplicarnos el papel que pueden hacer en la sustancia dada.

Para conseguir este objeto, es menester hacer intervenir cuerpos que no ejerzan accion química sobre el producto, porque si así sucediese no sacaríamos los principios inmediatos contenidos en la sustancia analizada, sino solo los productos de su alteracion. Generalmente se hacen intervenir disolventes neutros, tales como el agua, el alcool, el espíritu de madera, el éter ordinario, algunos éteres compuestos y aceites volátiles bien puros.

Respecto de muchos de estos cuerpos, el poder disolvente varía con la temperatura y con el estado de concentracion. Asi es que el alcool y el espíritu de madera, en estado absoluto, son susceptibles, á una temperatura dada, de disolver en gran proporcion cuerpos de que solo se cargan débilmente cuando están diluidos en agua. Del mismo modo, estos líquidos en cierto estado de concentracion se cargarán generalmente de una proporcion de materia tanto mayor cuanto mas elevada sea la temperatura. Desde luego se comprende todo el partido que puede sacarse de semejantes reactivos empleándolos con discernimiento.

Hay casos en que se pueden hacer intervenir ácidos ó bases; pero entonces es necesario emplear estos reactivos convenientemente diluidos. Se emplean los ácidos cuando se quiere estraer de una materia orgánica un compuesto básico como, v. gr., la morfina del ópio ó la quinina de las quinas: así como se echa mano de las bases, tales como la cal, la barita y el óxido de plomo, cuando se trata de estraer el ácido cítrico de los limones y el ácido tártrico de las uvas.

Cuando empleando los reactivos anteriores se han obtenido ciertas sustancias en disolucion en un líquido, se las puede separar haciendo intervenir sales metálicas, cuyo ácido ó base sea susceptible de formar precipitados con uno ó varios de estos principios mientras que no ejercen accion sobre los demás.

Supongamos que tenemos una mezcla de goma y de azúcar cristalizable y que en este líquido se eche subacetato de plomo: el óxido de esta sal precipitará la totalidad de la goma mientras que no obrará sobre el azúcar. Por medio de un filtro se separará, pues, toda la goma unida al protóxido mientras que el azúcar quedará íntegramente en el líquido mezclado con el esceso de acetato de plomo. Haciendo pasar un esceso de ácido sulfídrico por este líquido, el plomo se precipita en estado de sulfuro y no quedará mas que una mezcla de vinagre y azúcar, de la que puede separarse este último por evaporacion. Si se pone en suspension en agua el compuesto de goma y óxido de plomo, y se hace pasar por este segundo líquido una corriente de ácido sulfídrico, se formará, como siempre, un precipitado de sulfuro de plomo, mientras que la goma que se ha disuelto en el agua puede tambien separarse por evaporacion.

Cuando las materias que constituyen la mezcla son volátiles, ó al menos algunas de ellas, pueden separarse por medio de la destilacion; pero en este caso es preciso conducir el calor con circunspeccion y cerciorarse de si el producto obtenido preexistia realmente en la mezcla, ó si proviene de una alteracion que hayan sufrido las materias que existian en ella primitivamente. Del mismo modo tambien, cuando las sustancias que se quieren separar por destilacion distan mucho en su respectivo punto de ebulicion, no se consigue aislarlas desde luego enteramente puras, porque el producto mas volátil arrastra siempre una pequeña cantidad del mas fijo, y este último retiene constantemente una débil cantidad de producto mas volátil.

Sometiendo á nuevas rectificaciones las sustancias recojidas en las diversas épocas de la destilacion, es únicamente como se llegan á obtener especies verdaderamente puras. Algunas veces resulta una gran ventaja de efectúar tales destilaciones en el vacío, presentando en esta circunstancia las tensiones de vapor de estos líquidos diferencias mucho mas considerables que bajo la presion normal de la atmósfera.

Nos contentaremos con citar algunos ejemplos relativos á la separacion de los principios inmediatos contenidos en un producto complejo de orígen orgánico. A medida que estudiemos los diferentes cuerpos que componen esta parte del curso, describiremos los métodos usados para su preparacion, y entonces comprenderemos por estos ejemplos escojidos convenientemente, mejor que por difusas generalidades, todo el partido que puede sacarse del uso de los reactivos.

§ 963. Las materias orgánicas mas oxigenadas no contienen bastante oxígeno para transformar en ácido carbónico y en agua, el carbono y el hidrógeno que encierran.

Sometida á la destilacion, la sustancia mas simple y mas oxigenada produce pues, además del ácido carbónico y el agua, hidrógenos carbonados, productos líquidos y un resíduo carbonoso.

La destilacion de una materia orgánica no puede, pues, enseñarnos nada sobre su composicion elemental.

En el dia se determina la proporcion de los elementos de un compuesto orgánico, no por la calcinacion ó destilacion como lo hacian los antiguos químicos, sino quemando los elementos que le constituyen por medio el oxígeno y pesando los productos que se forman.

Por esta combustion, el carbono y el hidrógeno de la materia sometida á la análisis, pasan, el primero, al estado de ácido carbónico, y el segundo al de agua. Si la materia contiene azoe, este último se separa enteramente libre ó puede quedar empeñado en una combinacion bien definida, tal como el amoniaco: en cuanto á las materias minerales quedan en estado de cenizas.

Ahora bien: la composicion del ácido carbónico y del agua es conocida, porque en efecto, sabemos que:

11 de ácido carbónico contienen. . 3 de carbono
9 de agua, contienen . . . . . 1 de hidrógeno.

Sabemos igualmente que un cent. cúbico de azoe pesa gr. 0, 00126 y que 17 gr. de amoniaco contienen 14 gr. de azoe.

Por la combustion por medio del oxígeno se transforma pues, la materia en productos conocidos, que pueden recojerse separadamente y valuar su peso. Por consiguiente, se determina la proporcion de la materia orgánica en carbono é hidrógeno de una manera rigorosa, y lo mismo sucede con el azoe.

Tal es el principio general en que se funda la análisis de todas las materias orgánicas. Vamos ahora á dar algunos detalles sobre la práctica del procedimiento.

§ 964. Se quema una cantidad determinada de la sustancia que vá á analizarse por medio de un compuesto capaz de ceder fácilmente su oxígeno á los cuerpos combustibles. Antiguamente se empleaba el clorato de potasa. Para este efecto, con la materia y el clorato de potasa se forman bolitas que se echan poco á poco en un tubo de vidrio puesto verticalmente y calentado al rojo. Los gases formados por la combustion se desprenden por un tubo lateral que permite recojerlos bajo el mercurio. Este procedimiento muy notable, sobre todo en la época en que le inventaron MM. Thenard y Gay-Lussac, exijia mucho cuidado y habilidad de parte del operador, y por lo tanto se ha tratado de reemplazarle por métodos mas sencillos. La sustitucion del clorato de potasa por el

óxido negro de cobre simplificó considerablemente la análisis orgánica. El procedimiento de Gay-Lussac, modificado acertadamente por M. Liebig, es aun el que se emplea en el dia.

La combustion se verifica en un tubo de vidrio poco fusible, que se rodea con otro de talco para sostener sus paredes, y este tubo se coloca sobre una rejilla de hierro.

En la parte *a* (fig. 82) se pone óxido de cobre grueso ó una mezcla de clorato de potasa y de óxido de cobre, que sirve para producir el oxígeno gascoso al fin de la combustion en el caso en que la sustancia arda con dificultad: en *b* hay óxido de cobre puro. El espacio *c* queda ocupado por una mezcla íntima de protóxido de cobre y de la sustancia que se vá á analizar. Por último, la parte *d* no contiene mas que óxido de cobre.



Figura 82.

Dispuesto asi todo, se empieza por enrojecer la parte *d*; despues se calienta poco á poco la mezcla de materia orgánica y de óxido, añadiendo un carbon cuando el desprendimiento es muy lento y por el contrario quitándole si llega á ser muy rápido. Cuando cesan de desprenderse los gases, se calienta la parte *a* que contiene el clorato de potasa, á fin de quemar las últimas porciones de carbono.

El agua formada viene á condensarse en el tubo *t* lleno de piedra pomez impregnada de ácido sulfúrico concentrado (fig. 83). Este tubo se tara con cui-

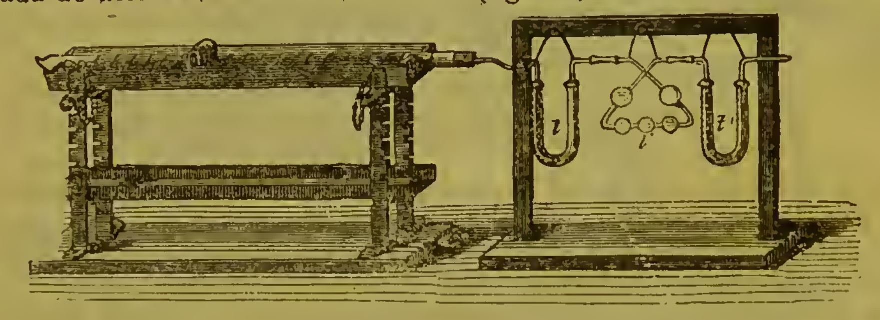


Figura 83.

dado antes de la análisis, y el aumento de su peso dá á conocer por lo tanto la exacta proporcion del agua que se ha producido.

El ácido carbónico privado de agua llega al aparatito *t'* que está unido con un tubo intermedio de goma elástica al tubo anterior. Este aparato contiene potasa cáustica que marca 44 á 45° en el areómetro, por cuyo medio se verifica completamente la absorcion, asi como tambien en el tubo *t''* que contiene fragmentos de potasa cáustica. El aumento de peso que estos tubos esperimentan da á conocer la proporcion de ácido carbónico formado. La disposicion dada al aparato de Liebig tiene por objeto multiplicar las superficies de contacto entre el gas carbónico y el líquido alcalino.

El óxido de cobre que se emplea para estas combustiones puede prepararse por diferentes métodos. Si se trata de obtener un producto coherente y de difícil reduccion, se tuestan virutas de cobre en la mufla de un horno de reverbero: la superficie se cubre de un polvo negro que puede separarse del metal no atacado raspándole y despues tamizándole. Repitiendo varias veces esta operacion se concluye por oxidar los fragmentos de cobre completamente. Frecuentemente no se hace mas que tostar la superficie del cobre. Mezclada con óxido fino esta sustancia produce una materia esponjosa, que no ofrece el riesgo de que se obstruya el tubo, como sucederia con una columna de óxido fino fuertemente apretado. Si se quiere obtener el óxido mas dividido y de mas fácil re-

duccion, se disolverán las virutas de cobre en ácido azótico del comercio, se evaporará el líquido hasta sequedad y se calcinará el azoato de cobre producido asi á la temperatura del rojo oscuro. La operacion se suspende cuando no se desprendan mas vapores rutilantes y no se perciba el menor vestigio de puntos verdosos en la masa, que debe presentar un color negro.

Segun la naturaleza de la sustancia que se analiza es preciso seguir en la operacion una marcha diferente. Si es sólida la materia; que solo contenga carbon, hidrógeno y oxígeno; y de fácil combustion; si además tiene cierta volatilidad; basta mezclarla íntimamente con óxido de cobre fino en un mortero de vidrio ó de porcelana y añadir á la masa cierta cantidad de viruta tostada para verificar la division. Si la materia es líquida y fija, ó al menos poco volátil, se introducirá en un tubito cerrado por un estremo y este se pondrá en el tubo de combustion despues de haber colocado préviamente en la parte cerrada la viruta de cobre tostada que forme una capa de algunos centímetros de altura. Si la sustancia tiene cierta volatilidad, como el éter, se introducirá en una ampollila cerrada y estirada en punta muy fina, de modo que el menor esfuerzo tejercido por el vapor pueda determinar su rotura. Si es gaseosa á temperaturas comprendidas entre +10 y +40 grados, como el éter clorídrico y el bromuro de metilo, se pone tambien en una ampolla; pero en vez de introducir esta última como anteriormente en el tubo de combustion se coloca fuera, poniéndole en comunicacion con este tubo por otro de goma elástica como representa la fig. 84. Por último, si la sustancia es difícil de quemar tal como las ullas ó las resinas, se termina la combustion en el oxígeno, ya colocando en el fondo del tubo de análisis una mezcla de clorato de potasa y de carbon, cuya temperatura se eleva convenientemente para desprender el oxígeno, ó haciendo comunicar la estremidad del tubo con un gasómetro lleno de este gas. De este modo se completa la combnstion de la materia orgánica, y además el ácido carbónico producido queda enteramente en los aparatos destinados á absorverle.

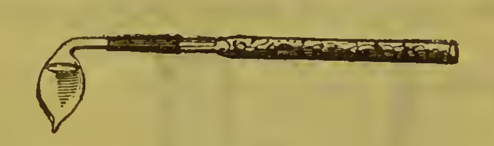


Figura 84.

A fin de evitar que se propague el calor con demasiada rapidez en el tubo de combustion y por consiguiente produzca una descomposicion muy rápida de la sustancia, lo cual daria resultados inexactos, se hace uso de una pantallita de palastro que se va corriendo hácia la parte posterior del tubo á medida que progresa la combustion.

En el caso de una combustion ordinaria, es necesario, una vez terminada, romper la punta afilada del tubo y echar fuera el ácido carbónico de que está lleno por medio de una corriente de aire obtenida aspirando con la boca, ó haciéndole comunicar con un aspirador.

§ 965. Cuando la materia que se analiza contiene azoe, es preciso hacer dos análisis separadas. En la primera, que se efectúa como acabamos de decir, con la única diferencia de que es preciso colocar cobre metálico en la parte anterior del tubo á fin de descomponer los óxidos de azoe que podrian formarse y que absorvidos parcialmente por la potasa darian para el ácido carbónico un peso demasiado elevado; se dosifica el carbono y el hidrógeno.

El azoe puede dosificarse en volúmen en estado de gas elemental siguiendo un método análogo al que hemos descrito para la análisis de los ácidos azótico é hipoazótico ó haciéndole pasar al estado de amoniaco y valuándole en peso.

En el primer caso se introducen en un tubo de vidrio de cerca de 1 metro de largo 20 ó 25 gr. de bicarbonato de sosa bien puro, encima del cual se echa óxido de cobre hasta la altura de 5 á 6 centímetros: entonces se añade la mezcla de la sustancia orgánica con una cantidad conveniente de óxido de cobre,

que se cubre con una capa de este último óxido. Por último, se acaba de llenar el tubo con virutas de cobre tostadas préviamente y despues reducidas con una corriente de hidrógeno seco, lo cual dá un producto poroso susceptible de descomponer fácilmente los gases. Entonces se adapta á la estremidad abierta del tubo de combustion otro apropósito para recojer los gases, interponiendo no obstante entre ellos una bombita neumática que sirve para formar el vacío. Como generalmente esta bomba suele funcionar mal, es preferible hacer intervenir una cantidad mayor de bicarbonato de sosa y adaptar un tubo de gas á la estremidad abierta del tubo de combustion.

Dispuesto el aparato de este modo (fig. 85) se empieza por calentar con al-

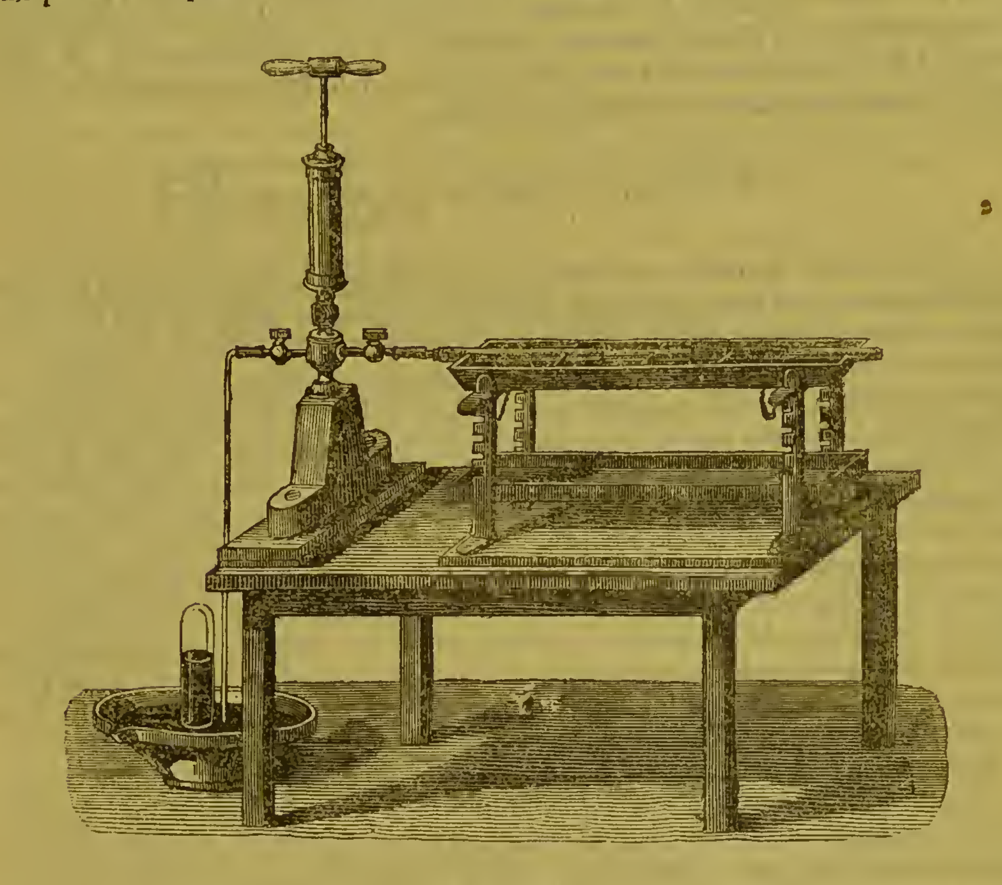


Figura 85.

gunos carbones la porcion del tubo que contiene el bicarbonato de sosa, de modo que se descompongan á lo mas los dos tercios de esta sustancia; algunos litros de ácido carbónico que se desprenden permiten espulsar la totalidad del aire contenido en el aparato. Por lo demas, puede reconocerse fácilmente si la espulsion de este aire es completa, recibiendo de cuando en cuando algunos centímetros de gas en un tubito de vidrio cerrado y agitándole con una disolucion de potasa: si la absorcion se verifica sin dejar el menor resíduo, es una prueba evidente de que no queda aire en el aparato.

Cuando se ha llegado á este término, se dispone sobre la cubeta de mercurio una probeta llena de este metal, á la que se hace llegar por medio de una bombilla encorvada una disolucion concentrada de potasa: á esta probeta van á parar los productos de la combustion. Entonces se empieza, como en las análisis ordinarias, por calentar la parte anterior del tubo aproximando cada vez mas el calor hasta llegar á la materia orgánica. Cuando empieza la combustion de esta, sus diversos elementos, carbono, hidrógeno y azoe, se unen con el oxígeno del óxido de cobre para formar ácido carbónico, agua, óxidos de azoe, y estos últi-

mos se descomponen en contacto del cobre candente que se apodera del oxígeno y deja en libertad el azoe; el vapor de agua se condensa, el ácido carbónico es absorvido por la potasa y solo el azoe queda en estado gaseoso.

Luego que está terminada la combustion se calienta el último tercio de bicarbonato de sosa, para que el desprendimiento de ácido carbónico limpie el tubo del azoe haciéndole pasar todo á la probeta. Terminado el desprendimiento se transporta esta á un barreño lleno de agua, y destapada la boca de la probeta el mercurio y la disolucion alcalina se van al fondo en virtud de su mayor densidad y son reemplazados por agua pura. Entonces se traslada el gas á una campana graduada y de menor diámetro, que se tiene verticalmente, cuidando de que el nivel del líquido de la campana coincida con el del barreño. Equilibrada la temperatura del gas se anota su volúmen V, la temperatura t, la fuerza elástica f del vapor de agua á esta temperatura, y la presion barométrica H. El peso del azoe recojido nos le dará la fórmula

$$P = V + gr.\ 0{,}001256 + \frac{1}{1 + 0{,}00367t} + \frac{H - f}{0{,}760}$$

Si la columna de cobre empleada no es suficientemente larga, ó si el desprendimiento de los gases es algun tanto rápido, puede suceder que sea arrastrada sin descomponer cierta cantidad de protóxido y de bióxido de azoe. Si el gas solo contuviese protóxido no se alterarian los resultados de la análisis, porque el protóxido de azoe contendria su propio volúmen de este último cuerpo: no sucederia lo mismo con el bióxido porque no conteniendo mas que la mitad de su volúmen de dicho gas, sería desde luego muy elevada la valuacion de este elemento. Pero es muy fácil reconocer si el gas contiene bióxido de azoe: en efecto si su proporcion es algo notable se manifestará al mezclarse con el aire por su color amarillo rojizo, y si no contiene mas que vestigios se reconocerá su existencia y se podrá tambien determinar la proporcion agitándole con una disolucion de sulfato de protóxido de hierro en ácido sulfúrico concentrado, porque este reactivo toma un color rojizo en contacto con el bióxido de azoe en razon de que le absorve con facilidad. No se deberá pues despreciar nunca el uso de este reactivo para reconocer la pureza del azoe recojido.

La dosificacion del azoe en forma de amoniaco consiste en calentar la materia orgánica al rojo oscuro con *cal sodada* en un tubo de combustion ordinario al que se adapta otro de bolas que contenga ácido clorídrico diluido. En efecto, cuando se calienta una sustancia que contenga azoe con potasa ó sosa hidratada, el agua de estas bases se descompone y el hidrógeno naciente se une con el azoe para formar amoniaco, cuyo gas en contacto con el líquido ácido se combina con él formando sal amoniaco. Terminada la combustion, se rompe la punta del tubo y se aspira con otro unido con goma elástica al aparato de bolas, para hacer llegar al ácido clorídrico la pequeña cantidad de amoniaco que queda todavía en el tubo. Despues de hacer pasar una cantidad de aire suficiente para arrastrar todo el gas, se desprende el tubo de bolas, se echa el ácido que contiene en una cápsula: se lava repetidas veces con una mezcla de alcool y de éter, y despues se añade á esta mezcla un esceso de una disolucion de bicloruro de platino: entonces se precipita cloroplatinato de amoniaco en forma de un polvo amarillo. Se evapora el líquido hasta sequedad: despues se trata el resíduo con una mezcla de alcool y de éter que disuelve el esceso de bicloruro de platino sin tocar al cloruro doble. El precipitado se recoje sobre un filtro y se lava con la mezcla anterior; en seguida se seca y se pesa. Su peso dá entonces á conocer la proporcion de azoe que contiene y por consiguiente la cantidad de este gas que hay en un peso dado de la materia que se analiza. Tambien se podria calcinar el cloruro doble y determinar el peso de la esponja de platino.

Sabiendo que gr. 222,5 de cloroplatinato de amoniaco contienen 14 gr. de azoe se tendrá la proporcion:

$$\text{gr. } 222{,}5 : 14 :: p : x$$

Este procedimiento puede modificarse de modo que se opere con mas rapidez introduciendo en el tubo de bolas en vez de ácido clorídrico un volúmen determinado de una disolucion graduada de ácido sulfúrico. La descomposicion de la materia azoada se efectúa como siempre: el amoniaco se disuelve á medida que se forma en el ácido sulfúrico y debilita su grado: de modo que si una vez terminada la operacion, se determina de nuevo el grado del líquido y despues se resta el grado primitivo, se obtiene una diferencia que corresponde á la proporcion de amoniaco absorvida y de la que puede deducirse por un cálculo muy sencillo.

La valuacion de este grado se verifica generalmente por medio de una disolucion de cal en agua azucarada; se empieza por determinar el número de centímetros cúbicos del líquido alcalino que es preciso emplear para saturar exactamente 10 centímetros cúbicos del licor ácido normal. Para obtenerlo con gran exactitud es menester que el licor alcalino esté suficientemente diluido para que su saturacion exija cerca de 100 divisiones.

§ 966. Si la materia contiene además cloro ó bromo, se calienta en un tubo lleno de cal pura y entonces se produce un cloruro ó bromuro de calcio que en seguida se transforma en cloruro ó bromuro de plata, cuya composicion es conocida.

Cuando la sustancia contiene azufre, se hacen intervenir cuerpos oxidantes tales como el ácido azótico, el agua régia, el azoato ó clorato de potasa; sustancias que abandonando parcial ó totalmente al azufre el oxígeno que contienen, reducen este cuerpo al estado de ácido sulfúrico. Este último se precipita por una sal de barita soluble, y del peso del sulfato de barita obtenido se deduce el del azufre contenido en la sustancia orgánica.

Operando, como acabamos de decir, se determina la composicion bruta de la sustancia; es decir, las proporciones de carbono, hidrógeno, azoe, etc., contenidas en 100 partes de esta sustancia.

§ 967. Para completar una análisis orgánica, es menester despues determinar la proporcion de las sustancias elementales que entran en 100 partes de la materia analizada, fijar su fórmula en equivalentes y su peso atómico.

Vamos á indicar la marcha que hay que seguir segun que la sustancia sea ácida, básica ó néutra.

Supongamos, por ejemplo, que hemos sometido á la análisis el ácido acético puro en su mayor grado posible de concentracion, y que gr. 0,595 de este producto nos hayan dado gr. 0,580 de ácido carbónico y gr. 0,235 de agua; deduciremos para la composicion en centésimas:

Carbono.	40,0
Hidrógeno	6,6
Oxígeno.	53,4
	100,0

Pero las relaciones de las cantidades de estos diversos elementos con el peso de sus equivalentes respectivos, son evidentemente entre sí como el número de los equivalentes que entran en la composicion de la sustancia; es decir, que las relaciones $\frac{40{,}0}{6}$, $\frac{6{,}6}{1}$ y $\frac{53{,}4}{8}$ representan este número ó solamente un sub-múltiplo del número de equivalentes de cada uno de los cuerpos, carbono, hidrógeno y oxígeno que entran en la sustancia analizada. Efectuando las divisiones indicadas se halla:

$$C=6{,}6 \quad H=6{,}6 \quad O=6{,}6$$

de donde se deduce para la fórmula que se busca

CHO

que no es evidentemente mas que un sub-múltiplo de la fórmula real.

Para determinar el verdadero equivalente del ácido acético formemos una sal néutra de este ácido; por ejemplo, el acetato de plomo. Quemando esta sal bien desecada, hallaremos que contiene en 100 partes:

Acido acético. . .	31,30
Oxido de plomo . .	68,70
	100,00

El peso atómico del ácido se deduce por medio de la proporcion siguiente:

$$31,30 : 68,70 :: x : 112$$

de donde se saca:

$$x = \frac{112 \times 31,30}{68,70} = 51$$

Por otra parte, gr. 1,06 del mismo acetato seco que representan gr. 0,333 de ácido acético, dan gr. 0,574 de ácido carbónico y gr. 0,180 de agua. De lo que se deduce:

Carbono.	0,159
Hidrógeno	0,020
Pérdida que representa el oxígeno. .	0,154
	0,333

Partiendo de esta análisis se puede calcular lo que producirian 51 partes de ácido acético y hallaremos los números siguientes:

Carbono	24,3
Hidrógeno.	3,0
Oxígeno	23,7
	51,0

Se hallará como anteriormente el número de los átomos elementales que estas cifras representan, dividiendo cada uno de ellos por el peso atómico del mismo cuerpo. Asi se tendrá:

$$\frac{24,3}{6} = 4,02C,\ \frac{3}{1} = 3H,\ \frac{23,7}{8} = 2,96O$$

números que conducen á la fórmula:

$$C^4H^3O^3$$

para el ácido anhidro y que dan para el peso del equivalente del ácido acético, 51.

Pero cuadruplicando la fórmula hallada anteriormente, se obtiene el número 60, que no difiere del anterior mas que en 9, peso de una molécula de agua.

El ácido acético libre tiene, pues, por fórmula:

$$C^4H^3O^3 + HO.$$

§ 968. Por un método semejante se llegaria á encontrar el equivalente de una sustancia básica. Para ello, se determina la proporcion en peso de esta base que se combina con un equivalente de un ácido inórganico, tal como el ácido sulfúrico ó el clorídrico.

Consideremos, por ejemplo, la anilina, producto de composicion simple que se origina en la destilacion seca del índigo bajo la influencia de las bases alcalinas y que además se forma en diversas circunstancias, que más tarde daremos á conocer: la análisis de esta sustancia conduce á los resultados siguientes:

Cien partes en peso de anilina contienen:

Carbono.	77,42
Hidrógeno. . . .	7,52

Azo	15,06
	100,00

Dividiendo los números anteriores por el peso de sus respectivos equivalentes, se obtiene:

$$\frac{77,42}{6}=12,9,\ \frac{7,52}{1}=7,52,\ \frac{15,06}{14}=1,07$$

números que son entre sí como:

12 : 7 : 1

De aquí se deducirá para la fórmula mas sencilla de la anilina, evitando los equivalentes fraccionarios:

$C^{12}H^{7}Az.$

Si combinamos esta sustancia con ácido clorídrico, obtendremos una sal cristalina que contendrá en 100 partes:

Acido clorídrico . .	28,18
Anilina.	71,82
	100,00

Se deduce el peso del equivalente de la anilina por medio de la proporcion:

$28,18 : 71,82 :: 36,5 : x$; de donde $x=93$.

Por otra parte, la análisis elemental demuestra que un gramo de cloridrato de anilina contiene:

Carbono.	55,5
Hidrógeno	6,2
Azoe.	10,9
Cloro.	27,4
	100,0

de lo que se deducen las relaciones.

$$\frac{55,5}{6}=9,2\ \frac{6,2}{1}=6,2,\ \frac{10,9}{14}=0,78,\ \frac{27,4}{35,5}=0,78$$

que pueden traducirse por otras mas sencillas:

12 : 8 : 1 : 1

lo cual conduce á la fórmula:

$C^{12}H^{8}AzCl=ClH,C^{12}H^{7}Az.$

Como el bicloruro de platino tiene la propiedad de formar con los cloridratos de estas bases como con el cloridrato de amoniaco compuestos perfectamente definidos, la produccion de un cuerpo de esta naturaleza nos permitirá comprobar la fórmula precedente.

En efecto, si sometemos al análisis el cloroplatinato de anilina determinando cada uno de los elementos de que consta, hallaremos en cada 100 partes de esta sal:

Carbono. . . .	24,08
Hidrógeno. . . .	2,67
Azoe.	4,70
Cloro.	35,72
Platino.	32,83
	100,00

Dividiendo cada uno de estos números por el peso del equivalente del cuerpo que le corresponde hallaremos:

$$\frac{24,08}{6}=4,01;\ \frac{2,67}{1}=2,67,\ \frac{4,70}{14}=0,332,\ \frac{35,72}{35,5}=1,02,\ \frac{32,83}{98}=0,333$$

cuyos números son entre sí como

$$12 : 8 : 1 : 3 : 1$$

de donde se deduce la fórmula:

$$C^{12}H^7Az, HCl, PtCl^2$$

que confirma la anterior.

§ 969. Pasando á tratar de los cuerpos néutros incapaces de formar combinaciones con otros cuerpos, debemos dividirlos en tres clases. Unos son volátiles, y el peso de su equivalente se puede determinar por medio de la densidad de su vapor: otros son fijos, pero proceden de cuerpos de un peso atómico conocido por una reaccion simple, ó se transforman por una reaccion igualmente simple en sustancias de peso atómico conocido; por último, los hay fijos que no se refieren á ninguna sustancia conocida por una reaccion marcada. En los dos primeros casos se puede llegar á determinar el equivalente de la sustancia analizada; en el último no se puede comprobar la análisis y es por lo tanto muy incierta.

Si la sustancia, cuyo equivalente químico se quiere determinar, no goza de propiedades ácidas ni básicas, parece á primera vista imposible llegar al resultado que nos proponemos; sin embargo, en ciertas circunstancias es posible determinar este equivalente con tanta seguridad como si la sustancia fuese ácida ó básica: en efecto, si reducimos á vapor un ácido hidratado bien puro, v. gr., el ácido acético ó uno de sus congéneres, no tardaremos en reconocer que el equivalente de estos cuerpos, fijado por el método que hemos descrito anteriormente, corresponde á 4 volúmenes de vapor: lo mismo sucede relativamente á un gran número de bases que gozan de la propiedad de volatilizarse sin descomponerse. Luego, cuando una sustancia néutra sea susceptible de reducirse á vapor sin alterarse, la densidad del vapor nos permitirá fijar su equivalente de una manera completamente exacta, puesto que bastará tomar por equivalente de esta sustancia el número que corresponda á 4 volúmenes. La densidad de un vapor se averigua pesando un volúmen conocido de él á una temperatura y bajo una presion determinadas y comparando despues este peso con el de un volúmen igual de aire tomado en las mismas condiciones.

Esta determinacion puede efectuarse por dos procedimientos, el primero debido á M. Gay-Lussac, consiste en tomar un peso determinado de la sustancia volátil y en medir el volúmen de vapor que dá; el segundo, inventado por M. Dumas, se reduce á determinar el volúmen del vapor y á apreciar despues su peso.

El método de M. Gay-Lussac, que es de uso cómodo cuando solo se opera sobre pequeñas cantidades de sustancias vaporizables, consiste en poner en una ampollita el líquido que hay que reducir á vapor é introducirla despues de pesarla en una campana llena de mercurio puesta dentro de un cilindro lleno de agua. Reducida esta á la temperatura de su punto de ebulicion no tarda en romperse la ampolla y el líquido que contenia se reduce á vapor; este comprime gradualmente el mercurio y luego que se ha establecido el equilibrio de temperatura, se queda fijo el volúmen. Se anota entonces con toda exactitud el volúmen del vapor, la temperatura, la altura del barómetro y la del mercurio en la campana.

Sea V el volúmen observado en centímetros cúbicos;
H la altura del barómetro;
h la altura del mercurio en la campana;
t la temperatura del vapor;
H-h representará la fuerza elástica del vapor.

Tendremos, por lo tanto, respecto del volúmen V′ reducido á la temperatura de 0 grados y presion normal de 0,760 milímetros

$$V' = \frac{(V \times H-h)}{760(1+0,00366t)}$$

Este método, como se vé, no es aplicable sino á sustancias susceptibles de reducirse á vapor á temperaturas notablemente inferiores al punto de ebulicion del agua. El método de M. Dumas, del que vamos á dar una sucinta descripcion, permite efectuar estas determinaciones aun cuando el punto de ebulicion del líquido llegue á 300° cuando menos. Este procedimiento se reduce á calentar un balon de cabida de $^1/_4$ á $^1/_2$ litr. adelgazado en punta su cuello á la lámpara, y que contenga un esceso de la materia que hay que reducir á vapor, en un baño cuya temperatura debe elevarse 40 ó 50° cuando menos sobre la temperatura de ebulicion de este líquido. Cuando el esceso de materia se ha volatilizado por el calor, se cierra al soplete el orificio del cuello, por cuyo medio se obtiene una vasija llena de vapor á una temperatura rigorosamente determinada bajo la presion de la atmósfera, en el momento de soldar el balon; determinando en seguida la capacidad de este y el peso de la materia contenida en él, se tienen todos los elementos necesarios para determinar por medio del cálculo la densidad de este vapor.

No insistiremos mas en la práctica de este procedimiento que se halla descrito con todos sus detalles en el curso de física.

Las sustancias orgánicas pueden dividirse en tres grandes grupos: 1.° ácidos, 2.° bases, 3.° cuerpos néutros. Empezaremos su estudio por el exámen de los compuestos néutros que son los mas complejos y difíciles de definir: no ocupándonos mas que de los mas importantes.

LECCION CUADRAGÉSIMA-SÉTIMA.

CELULOSA.—ALMIDON.—INULINA.—DESTRINA.—GOMAS.—PRINCIPIOS GELATINOSOS DE LOS FRUTOS.

Principios inmediatos ternarios de los vejetales.—Celulosa, propiedades, preparacion, accion del agua, de los ácidos y de los álcalis.—Alteracion espontánea de las materias leñosas, medios de preservacion.—Almidon, constitucion del grano de almidon.—Propiedades del almidon, accion del calor, accion del agua, engrudo, accion de las bases, accion de los ácidos; conversion en destrina.—Estraccion del almidon, 1.° de las patatas, 2.° de los cereales.—Inulina, preparacion, propiedades.—Destrina, preparacion, propiedades, aplicaciones.—Gomas, principios constituyentes de las gomas, arabina, cerasina, basorina.—Principios gelatinosos de los frutos. Pectosa, pectina, parapectina, metapectina, ácidos pectósico, péctico, parapéctico y metapéctico.—Pectasa.—Teoría de la formacion de las jaleas vejetales.

§ 970. Entre los productos que se sacan del reino orgánico, los unos se aproximan á los compuestos de naturaleza mineral por su aspecto y por su modo de ser, confundiéndose hasta cierto punto con ellos: presentan una composicion definida y caractéres perfectamente marcados: cristalizan, ó por lo menos son susceptibles de formar combinaciones cristalizables, ó bien se volatilizan sin descomponerse; en una palabra, constituyen verdaderas especies, siendo el estudio de sus transformaciones del mayor interés para el químico. Los otros incristalizables, y en su mayor parte necesarios para que se verifiquen los fenómenos de la vida, se modifican con la mayor facilidad bajo influencias, con frecuencias muy débiles, son de suma importancia para el fisiólogo; pero para el químico, es su estudio de un interés secundario.

Estos cuerpos, que son néutros, desempeñan por lo general un papel interesante en las aplicaciones industriales: empezaremos por ellos el estudio de las materias orgánicas, lo cual nos ofrece la ventaja de que por las modificaciones que esperimentan mediante la accion de los reactivos suministran compuestos mas sencillos, y por consiguiente mejor definidos, que estudiaremos con la debida detencion.

CELULOSA.

§ 971. Examinando atentamente los órganos de los vejetales jóvenes con el microscopio, se ven flotar en los líquidos que constituyen la savia del vejetal unos puntos que se dilatan gradualmente tomando el aspecto de verdaderos

sacos, que se pegan unos á otros acabando por formar un tejido que ofrece cierta regularidad (fig. 86) por cuya razon se le dá el nombre de *tejido celular*. A veces se establece de una á otra celdilla en el sentido de la longitud una libre comunicacion á consecuencia de la rotura de los diafragmas que formaban las superficies de contacto, resultando entonces verdaderos vasos. Tal es el aspecto que presentan las plantas textiles, lino, cáñamo, etc. A este tejido se le dá el nombre de *tejido vascular*, para diferenciarle del anterior.

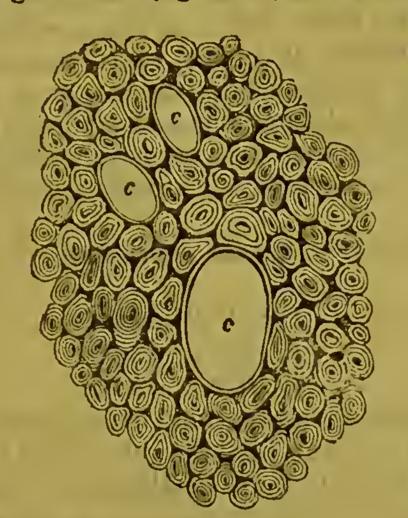


Figura 86.

Sea cualquiera el aspecto de este tejido, cuya composicion es igual en todos los vejetales, ha recibido de los químicos el nombre de *celulosa*, materia que no solo existe en las plantas, sino que se encuentra tambien en un gran número de animales de la escala inferior.

Esta materia, que se halla casi siempre en estado de pureza en la médula de saúco, es un producto ternario formado de carbono, y de hidrógeno y oxígeno en las proporciones aptas para formar agua.

Como tendremos ocasion de demostrar en esta leccion, la composicion del almidon y de la destrina es idéntica á la de dicha materia. La celulosa, puede lo mismo que estos productos, convertirse en glucosa, fijando simplemente el agua.

§ 972. La celulosa pura es blanca, sólida, diáfana, insoluble en agua fria, alcool, éter y aceites fijos y volátiles: su peso específico es mayor que el del agua.

Cuando su estado de agregacion es débil, como sucede en ciertas variedades de líquenes, se convierte en destrina mediante la ebulicion prolongada del agua. El ácido sulfúrico concentrado la desagrega en frio sin colorearla: entonces se vuelve soluble en agua y se convierte tambien en destrina. El ácido fosfórico concentrado obra sobre ella de un modo enteramente análogo. Se hincha introduciéndola en las disoluciones de potasa y sosa cáusticas, ya sea en caliente, ya en frio; pero no se disuelve sino muy lentamente cuando goza de una fuerte agregacion.

El ácido acético concentrado é hirviendo no la desagrega.

El ácido azótico fumante dá en frio por su contacto con la celulosa una sustancia muy notable que tiene la propiedad de producir una esplosion cuando se la calienta ó se toca un punto de su masa con un cuerpo candente. Este producto puede prepararse con la mayor parte de las materias leñosas y se designa con el nombre de *piroxilo*, *piroxilina*, *fulmi-coton* ó *algodon pólvora*.

La composicion de estos productos varía dentro de ciertos límites segun las condiciones bajo las que se han obtenido. Sin embargo, como no se desprende ningun gas en la reaccion que les dá orígen, se puede deducir que encierran los elementos de la celulosa con mas cierto número de veces los elementos del ácido azótico, menos los elementos del agua.

Las investigaciones recientes de M. Bechamp han demostrado del modo mas terminante que en la accion recíproca de la celulosa y del ácido azótico fumante se forman muchos productos diversos cuya constitucion es enteramente distinta de la de los compuestos que se originan por la accion recíproca de este mismo ácido y de ciertas sustancias, tales como la benzina, la naftalina, el ácido benzoico etc., los cuales cambian una ó muchas moléculas de hidrógeno por igual número de moléculas de vapor nitroso. Aquí la celulosa pierde sucesivamente

varios equivalentes de agua, que se hallan reemplazados por igual número de equivalentes de ácido azótico, y lo que demuestra este hecho del modo mas evidente es que haciendo actúar el ácido sulfídrico sobre estas diversas celulosas nítricas, hay reduccion de ácido azótico, formacion de agua y reproduccion de la celulosa, resultado que no dá ninguna de las sustancias derivadas por la sustitucion del vapor nitroso en lugar del hidrógeno. Estos compuestos pueden por consiguiente asimilarse, tanto por el modo de formarse como por la reproduccion de la sustancia primitiva, á los éteres, los cuerpos grasos, etc., como tendremos ocasion de demostrarlo mas adelante.

La composicion de las diferentes celulosas nítricas puede espresarse por las fórmulas:

Celulosa trinítrica. . . . . $C^{24}H^{17}O^{17},3AzO^5$
Celulosa tetranítrica. . . . . $C^{24}H^{16}O^{16},4AzO^5$
Celulosa pentanítrica (piroxilo). . . . $C^{24}H^{15}O^{15},5AzO^5$

Sea de esto lo que quiera, fácilmente podemos esplicarnos las propiedades esplosivas de estos compuestos. En efecto, encierran á la vez elementos muy combustibles, hidrógeno y carbono, y otro elemento muy comburente, el oxígeno, las cuales uniéndose, pueden dar orígen á compuestos gaseosos que ocupan á la temperatura de la detonacion un volúmen considerable relativamente al de la sustancia que los ha producido.

Se habia creido que podria sustituirse el piroxilo á la pólvora ordinaria en las armas de fuego, pero se ha demostrado por multitud de esperiencias que la misma instantaneidad de la combustion se opone á las ventajas que parece debian esperarse de esta sustitucion. Además, la preparacion de esta sustancia, tan sencilla cuando se opera sobre pequeñas cantidades, presenta graves riesgos al tratar de aplicarla en grande escala.

Si modificamos la preparacion del algodon pólvora reemplazando la mezcla de ácido sulfúrico y de ácido azótico fumante por otra de azoato de potasa y de ácido sulfúrico al máximum de concentracion en la relacion de 8 á 12 en peso, se obtiene un producto soluble en gran proporcion en éter alcoolizado, el cual ha recibido importantes aplicaciones en estos últimos tiempos, especialmente en cirujía y en fotografía. Este producto á que se ha dado el nombre de *colodion* deja desprender el disolvente cuando se le espone al aire, y queda en el fondo de la vasija, contrayéndose en forma de un barniz muy adherente, completamente impermeable al agua.

No es el éter alcoolizado el único líquido capáz de disolver esta sustancia: los acetatos de etilo y de metilo y tambien la acetona le disuelven fácilmente.

§ 973. El cloro, el bromo y el yodo alteran con el tiempo la celulosa y la destruyen.

La composicion química de la celulosa, provenga de donde quiera, está representada por la fórmula

$$C^{12}H^9O^9+HO$$

pero las propiedades que dependen de su agregacion ofrecen grandísimas diferencias.

Así es que las membranas débilmente agregadas de diversos líquenes y del tejido de un gran número de criptógramas pueden disolverse mediante una larga ebulicion en el agua, formando por enfriamiento una jalea que toma color azul violado con el yodo, mientras que los tejidos cuya cohesion ha aumentado por la duracion de la vejetacion resisten bastante bien el tratamiento. Esta reaccion del ácido sulfúrico y del yodo se utiliza con frecuencia en el estudio microscópico de los vejetales para distinguir la celulosa de las membranas azoadas que carecen de esta propiedad.

Vemos pues que en los diferentes estados en que se encuentra la celulosa, aunque presentando la misma composicion, ofrece la mayor variedad en su esta-

do de agregacion, desde las fibras resistentes de las plantas leñosas hasta las membranas nuevas cuya agregacion es tan débil que se aproxima á la materia amilácea.

§ 974. El mejor medio de procurarse la celulosa consiste en sacarla del lienzo usado, del algodon, de la médula de sauco, del papel, etc., sustancias que encierran esta materia casi pura, ó de las que se la puede estraer por procedimientos fáciles.

Su estraccion de la madera exije procedimientos largos y trabajosos.

Hay que empezar por pulverizar el leño, despues dividirle con la moleta sobre una losa de granito: en seguida se calienta en baño de aceite con agua que contenga 1|10 de su peso de potasa cáustica en disolucion, y se evapora hasta sequedad calentándolo moderadamente. Se apura con agua hirviendo, despues se espone á la accion del cloro ó del cloruro de cal, se lava con ácido clorídrico, luego con agua destilada y por último se seca de nuevo la materia obtenida. La celulosa pura se presenta entonces en forma de un polvo blanco.

§ 975. Tambien se encuentra en la madera al lado de la celulosa una proporcion variable de una sustancia azoada soluble ó que por lo menos tiene una débil cohesion. Esta materia, susceptible de una alteracion fácil, arrastra en su descomposicion las diferentes partes del leño. Además, en razon de su misma naturaleza azoada, constituye un verdadero alimento para los insectos que atacando el leño la destruyen tambien. Haciendo penetrar por lo tanto en la madera, sustancias que hagan inerte la materia azoada combinándose con ella, se podrá prevenir la alteracion del leño por una ú otra de las dos causas anteriores.

Pueden emplearse al efecto los aceites fijos y volátiles, las resinas, el ácido piroleñoso, el sulfato de hierro, el pirolignito de hierro, el bicloruro de mercurio, etc,

Para hacer penetrar estas diferentes sustancias en la madera se practican diversos procedimientos. M. Breant hace intervenir una presion mas ó menos fuerte en la superficie del líquido en que se sumerjen los objetos.

M. Moll aconseja enrarecer el aire en los poros de la madera por una inyeccion de vapor y despues reemplazar este último por una disolucion que contenga la sustancia preservadora.

Por último, M. Boucherie concibió la ingeniosa idea de emplear la fuerza de ascension de la sávia para hacer penetrar en todas las partes de la madera, la sustancia destinada á verificar su conservacion. Para ello, se practica una muesca en la parte inferior del árbol y despues se rodea con un saco formado de una materia impermeable en el que se sumerje el líquido que le debe penetrar. Basta dejar un ramito de hojas en la parte superior para conservar la suficiente aspiracion.

Introduciendo sucesivamente en el vejetal, líquidos susceptibles de reaccionar uno sobre otro y de dar orígen por doble descomposicion á productos de color, se pueden obtener tintas tan variadas y con accidentes tan notables que á primera vista se creyó poder sacar de este método un partido muy ventajoso para la ebanistería; pero desgraciadamente la esperiencia no ha confirmado los resultados que parecia deberse esperar de él.

Cuando la madera está sometida á alternativas de sequedad y humedad, se pudre. Las plantas esparcidas por el suelo, se transforman en estas condiciones en *mantillo*. Los vejetales herbáceos que están en el fondo de los pantanos pasan al estado de *turba*. Esta turba y este mantillo contienen ácido úlmico en notables proporciones.

Los vejetales enterrados esperimentan una descomposicion lenta que dá orígen á los *lignitos*, á la *ulla* y á la *antracita*.

ALMIDON.

§ 976. En las células de ciertas plantas se encuentra una sustancia blanca que presenta la forma de granos redondeados, y á la cual se dá el nombre de *almidon ó fécula amilácea*. Principalmente existe esta sustancia en proporciones considerables en los tubérculos de las patatas y en las semillas de los cereales, por lo que de estas materias es de donde se estrae para las necesidades de la industria.

Sea cualquiera la planta de que se saque la fécula, sus propiedades son siempre idénticas.

Leuwenhoeck, examinando con el microscopio los granos de almidon reconoció que tenian una forma ovoidea y presentaban dos puntos singulares á que dió el nombre de *hilos*. Por medio de esperimentos ópticos se ha demostrado que están dispuestos de tal modo, que la línea que pasa por estos puntos forma el eje de simetría de la sustancia. El almidon, difiere pues, completamente por su testura de la materia pulverulenta que constituye los precipitados químicos ordinarios.

M. Raspail, en un notable trabajo sobre las féculas, consideró cada grano como formado de una cubierta sólida que contiene un líquido de naturaleza gomosa. Resultaba de este modo de ver que las transformaciones que esperimenta el almidon eran consecuencia de operaciones mecánicas que desgarraban las vesículas y hacian salir el líquido, mientras que las películas delgadas que sirven de cubiertas engruesaban al humedecerse y daban consistencia al engrudo.

Por esperiencias microscópicas mas recientes, ha demostrado M. Payen que el almidon es una sustancia formada de muchas películas sobrepuestas. Comprimiendo la materia entre dos cuerpos duros, se desgarra y todas las roturas se verifican pasando por el punto central.

Los granos de almidon tienen formas y tamaños variables, el almidon de las patatas es el mas grueso. Los granos que forma el que se saca de las grandes patatas de Rohan no tienen menos de 0,185 de milímetro de diámetro.

La fécula de las demás plantas está en granos infinitamente mas pequeños; los de las remolachas y las plantas acuosas no tienen por lo comun mas de 0,045 de milímetro de diámetro.

Por último los granos de almidon del *Chenopodium quinoa* no presentan mas que 0,002 de milímetro de diámetro.

§ 977. El almidon privado de toda el agua que pueda contener está compuesto de

$$C^{12}H^{9}O^{9},HO.$$

Colocando el almidon tal como se acaba de estraer de las patatas ó del trigo, despues de lavado, sobre un cuerpo poroso susceptible de absorver el agua de que está empapado, contiene al cabo de 24 ó 30 horas los $\frac{45}{100}$ de su peso de agua, lo que corresponde á 15 equivalentes de agua para 1 de fécula seca.

Este hidrato se halla, pues, representado por:

$$C^{12}H^{9}O^{9},HO+15HO.$$

La fécula conservada por algun tiempo espuesta al aire en almacenes secos, retiene todavia cerca de 18 por 100 de dicho hidrato, lo que corresponde á 4 equivalentes de agua para 1 de fécula sola.

La fórmula de este hidrato es por lo tanto:

$$C^{12}H^{9}O^{9},HO+4HO.$$

Puesta en el vacío seco á una temperatura de 15 á 20 grados, la fécula pierde dos nuevos equivalentes de agua, presentando en este caso la composicion:

$$C^{12}H^{9}O^{9},HO+2HO.$$

Calentada á 125° en el vacío seco, pierde todavia 2 equivalentes de agua, pero retiene obstinadamente otro tercero de que no se la puede privar sin destruirla.

Su composicion está, entonces, representada por la fórmula

$$C^{12}H^{9}O^{9},HO.$$

En este último estado, la fécula se presenta bajo la forma de un polvo muy ténue que vuela fácilmente en el aire y es muy higrométrico. Espuesta por algun tiempo en contacto de la atmósfera, toma 4 equivalentes de agua.

Una temperatura comprendida entre 200 y 220 grados modifica completamente las propiedades de la fécula sin cambiar su composicion: se vuelve soluble y constituye un producto isomérico á que se dá el nombre de *destrina.*

Si en vez de operar con la fécula secada á 125° en el vacío, se toma fécula que contenga 4 equivalentes de agua, y sobre todo si se opera en un tubo cerrado, la transformacion anterior se efectúa á una temperatura menos elevada, á cerca de 150 grados.

Con el nombre de *destrina* se ha designado el almidon modificado así, en razon de la propiedad que posée esta sustancia cuando está disuelta y puesta en un tubo terminado por dos láminas paralelas, de desviar el plano de polarizacion hácia la derecha, mas que ninguna otra sustancia conocida.

Si se toma 1 parte de fécula, se diluye en 15 de agua y se eleva gradualmente la temperatura: teniendo cuidado de agitarlo sin cesar, no se manifiesta ningun cambio, antes de que la mezcla haya adquirido una temperatura de cerca de 50 grados. A 60° se hace mas fácil la suspension del almidon en el líquido. Por último, á los 75° se espesa el agua y se cuaja formando una masa pastosa que constituye el *engrudo.*

Este engrudo está formado por la esfoliacion de los granos de almidon que se hinchan primero y en seguida se rompen: si se enfria esta especie de cola, disminuye mucho de volúmen, las hojuelas se aprietan y dejan escurrir el agua que antes estaba aprisionada entre ellas, digámoslo así.

El almidon, aunque esté muy diluido en agua, conserva, como acabamos de ver, entre sus partículas tales relaciones, que basta un descenso de temperatura para que se contraigan y agreguen entre sí; no están por lo tanto disueltas en el agua, bajo la influencia del calor, y lo prueba el que si en vez de emplear los filtros comunes, nos servimos, como M. Payen, de raicillas de un bulbo de jacinto, toda la fécula queda retenida y no pasa mas que agua pura.

Si en vez de agua pura se toma agua alcalizada, los granos se hinchan considerablemente y al cabo de veinticuatro horas su volúmen es 70 ó 75 veces mayor que el primitivo: el agua acidulada con ácido sulfúrico, por ejemplo, produce efectos análogos.

Si en lugar de calentar la fécula en agua á 70 ó 75°, se eleva la temperatura á 125 ó 130° no se obtiene mas que engrudo. Hácia los 150 parece disolverse la fécula y forma un líquido fluido y transparente. Por enfriamiento, se deposita una gran cantidad de pequeños gránulos que se redisuelven en agua á 75 grados. Pero si en vez de detenerse en los 150° se eleva la temperatura á 160°, la fécula se convierte casi enteramente en destrina.

A 180° la destrina se transforma á su vez en azúcar.

El almidon en granos, el engrudo y la destrina son idénticos en cuanto á su composicion química, pero difieren completamente en cuanto á su estado de agregacion. El engrudo enfriado como hemos dicho, deja en libertad el agua gomosa que contiene destrina, mientras que los tegumentos que quedan en suspension se aprietan. En efecto, no toda la materia amilácea se descompone al mismo tiempo, pues mientras que unos granos se transforman completa-

mente y pasan al estado de destrina, otros no hacen mas que desagregarse y transformarse en engrudo.

La disolucion de yodo es un reactivo precioso para seguir en sus diferentes fases la descomposicion del almidon.

En el engrudo, que es fécula ya un poco desorganizada, la disolucion del yodo dá un color azul; pero el viso del líquido tira algo á violado. Si el engrudo se ha mantenido por algun tiempo á 100°, el almidon que quedará en parte soluble toma entonces un tinte violado. Prolongando mas la ebulicion de modo que se desorganice casi enteramente el almidon, solo se manifiesta un viso rojo. Por último, la destrina calentada por mucho tiempo, de modo que el almidon se desorganice completamente, no presenta reaccion alguna con la disolucion del yodo. Estos diversos visos permiten pues apreciar lo que avanza la operacion en la transformacion del almidon en destrina.

Calentado el líquido azul pierde la intensidad de su color á medida que se eleva la temperatura. Por último, á 80 ú 85° desaparece la coloracion, pero vuelve á aparecer por enfriamiento.

La disolucion azul espuesta al sol se decolora, lo cual consiste en que el yodo, como es sabido, pasa en el agua, bajo la influencia de los rayos solares, al estado de ácido yodídrico.

La accion de los ácidos diluidos sobre el almidon dá orígen á la formacion de nuevos productos: si se añade al engrudo ácido clorídrico ó mejor ácido sulfúrico diluido en agua y se hace pasar por esta mezcla una corriente de vapor de agua, el almidon se convierte primero en destrina y bien pronto en azúcar de uva.

Si se emplea almidon en estado sólido y ácido sulfúrico concentrado, se forma una combinacion cristalizable.

El ácido azótico con 1 equivalente de agua disuelve el almidon y forma un compuesto derivado del mismo por la sustitucion del equivalente de vapor nitroso al equivalente de hidrógeno; la materia que asi se produce tiene el nombre de *xiloidina*. Si se emplea un esceso de ácido y se calienta, la xiloidina se destruye, se desprenden vapores rutilantes y se obtiene, como producto final, ácido oxálico. Entre la xiloidina y el ácido oxálico se forman productos intermedios bastante numerosos, de que no hablaremos aquí.

§ 978. El almidon puede estraerse de la pulpa de las patatas ó de la harina de los cereales. En el primer caso se pone la pulpa sobre un tamiz y se malaxa con agua, sea con la mano ó por medio de procedimientos mecánicos. El líquido que corre arrastra una materia blanca que forma en el fondo de las vasijas en que se recibe una capa coherente y fácil de separar del líquido. Este último presenta siempre un color pardo mas ó menos intenso, que resulta de la accion del oxígeno atmósférico sobre las sustancias que existia en estado de disolucion en los tubérculos. Entonces se quita este agua y se reemplaza con agua pura, se agita fuertemente para volver á poner la fécula en suspension: se deja en reposo y esta operacion se repite dos ó tres veces, teniendo cuidado de quitar al fin con un raspador la parte superior del depósito que contiene siempre restos de pulpa, sustancias mas ligeras que el almidon: entonces se corta en pedazos la capa dura de fécula, se dejan escurrir por espacio de 24 horas y se los coloca en una area de yeso que absorba la mayor parte del agua, y por último se pone la materia en secadores al aire libre: al cabo de seis semanas se termina la desecacion esponiéndolos al aire caliente en un secador.

Se puede sacar el almidon de la harina de los cereales, mediante dos procedimientos muy diferentes, de los que el primero recibe el nombre de *estraccion por fermentacion* y el segundo por *locion*.

Se reduce el primero á desleir las harinas averiadas en grandes tinas con las

aguas procedentes de una fermentacion anterior, y que se designan con el n o m bre de *aguas suras* (*ácidas*), las cuales contienen sustancias particulares que hacen veces de fermento, de modo que sirven para activar la descomposicion de las sustancias que acompañan al almidon y por consiguiente para aislar éste. El glúten, sustancia azoada muy compleja y por lo tanto muy alterable, se trasforma gradualmente en una série de productos solubles mientras que en las mismas circunstancias el almidon no se altera ó cuando mas solo esperimenta una alteracion muy lenta.

Al cabo de quince dias cuando menos y treinta cuando más, el glúten se ha hecho completamente soluble, la fermentacion está acabada y no hay cosa más fácil entonces que separar el almidon; basta para ello lavarle muchas veces, ponerle á escurrir y secarle por los procedimientos que hemos indicado arriba.

La estraccion por locion, procedimiento que se debe á M. E. Martin, consiste en formar con la harina una pasta consistente y lavarla sin cesar sobre un tamiz de seda: el agua que pasa por el tamiz arrastra consigo todo el almidon y pequeñas cantidades de glúten, por lo cual se somete el sedimento á una fermentacion de 24 horas, añadiéndole levadura procedente de una fermentacion anterior. Para purificar y secar el almidon, se emplean las mismas operaciones ya dichas. Por este procedimiento el trigo dá por lo menos un 50 por 100 de almidon de buena calidad, mientras que por el anterior escasamente se obtiene el 40. Presenta además una ventaja, á saber: la de poderse obtener el glúten aislado que es el elemento nutritivo de las harinas y que puede emplearse en la fabricacion de pastas, como sémola, fideos, macarrones, etc., mientras que por el procedimiento anterior es perdido este glúten.

INULINA.

§ 979. Las patacas, los tubérculos de dália, las raices de achicoria, de pelitre y particularmente la raiz de énula contienen una sustancia sensiblemente insoluble en agua fria como el almidon, pero soluble en agua hirviendo, sin producir engrudo y sin tomar color azul cuando se le añade una disolucion acuosa de yodo. A este producto se le ha dado el nombre de *inulina* y se estrae de las plantas frescas que la contienen, por los mismos procedimientos que el almidon.

Tambien se puede estraer de las plantas secas apurándolas con agua hirviendo, filtrando el cocimiento con la mayor rapidez posible y evaporándole hasta consistencia de jarabe, con lo que se separa por enfriamiento la inulina. Es un polvo blanco y sutil enteramente semejante al almidon, inodoro é insípido, poco soluble en agua fria, pero que se disuelve en gran proporcion en el agua hirviendo; el alcool no le disuelve; la análisis le dá la misma composicion que el almidon.

El agua, mediante una ebulicion prolongada, convierte la inulina en un azúcar incristalizable y fermentescible, trasformacion que verifican con mas rapidez los ácidos diluidos.

Calentada á una temperatura algo mayor de 100,° se funde, trasformándose en una materia pegajosa, de sabor dulzaino y que se disuelve facilmente en agua fria. El agua de cal, el cloruro de estaño, el acetato de plomo, las sales de mercurio y de plata y el tanino no precipitan la disolucion de inulina: añadiendo amoniaco á una mezcla de inulina y de acetato de plomo se obtiene un precipitado blanco voluminoso.

El ácido azótico la convierte, mediante lo ebulicion, en ácido oxálico sin indicio de ácido múcico.

DESTRINA.

§ 980. Hemos visto anteriormente las influencias bajo las cuales puede trasformarse el almidon en destrina. Entre los agentes que se pueden hacer intervenir para operar esta trasformacion, se han utilizado principalmente dos para obtener la destrina de un modo comercial, y son: el calor solo, ó ayudado de algunas milésimas de ácido azótico.

El primer procedimiento presenta dificultades bastante grandes en cuanto á que para trasformarse en destrina exije la fécula una temperatura tanto mayor cuanto más seca está, y por consiguiente el color aumenta de intensidad con la temperatura. Para obtener la materia con el menor color posible, es pues importante operar con fécula que no esté demasiado seca y que la reaccion se verifique simultáneamente en toda la masa.

El segundo procedimiento, descubierto por M. Payen, consiste en impregnar primero la fécula con dos milésimas de ácido azótico á 40° y repartirle uniformemente en toda la masa, diluyéndole al efecto en una cantidad tal de agua, que la fécula pueda absorver todo el líquido. Despues de desgranar la materia se seca en una corriente de aire y se calienta en la estufa á la temperatura de 100 á 110 grados.

La destrina obtenida por este método apenas tiene color, y por consiguiente es muy á propósito para el aderezo de las telas blancas ó de colores claros.

Tiene exactamente la misma composicion que la fécula, pero difiere de ella completamente en ser soluble en agua caliente ó fria.

Cuando es pura esta sustancia no tiene color, ni le toma con el yodo.

El ácido azótico del comercio la convierte con auxilio de la ebulicion en ácido oxálico.

El alcool diluido la disuelve; pero no el concentrado.

La destrina se emplea en la fabricacion de la cerveza, para endulzar las tisanas, en diversas preparaciones alimenticias, y principalmente en la fabricacion del pan de lujo.

Se usa para los aderezos, engomados, aplicacion de mordientes, etc.

Por último, hace algunos años se hace aplicacion de ella para la preparacion de vendas, con destino á sostener las fracturas. Reemplaza perfectamente á la goma, pues que á la vez goza de su composicion y de la mayor parte de sus propiedades.

GOMAS.

§ 981. Se dá el nombre de *gomas* á unos productos naturales que exudan espontáneamente de ciertos árboles y que están dotados de la propiedad de formar con el agua un líquido espeso y mucilaginoso. Estos cuerpos que difieren bajo muchos conceptos entre sí, gozan de la propiedad comun de ser insolubles en el alcool y de trasformarse en ácido múcico bajo la influencia del azótico.

En las gomas está comprobada la existencia de tres principios inmediatos particulares que presentan la misma composicion que la celulosa, el almidon y la destrina, y á los cuales se ha dado el nombre de *arabina*, *cerasina* y *basorina*.

§ 982. La arabina constituye casi la totalidad de la goma arábiga y de la de Senegal, se disuelve con la mayor facilidad en el agua produciendo una disolucion espesa, viscosa, insípida é inodora, y que por evaporacion deja un barniz brillante. Cuando la disolucion contiene 18 por 100 de arabina pierde la propiedad de poderse filtrar.

Es insoluble en alcool y por una ebulicion prolongada con ácido sulfúrico debilitado se trasforma en glucosa.

El sub-acetato de plomo, la precipita completamente de su disolucion acuo-

sa. Si á una disolucion muy diluida de sesquicloruro de hierro, se le añade otra de goma, se vuelve amarilla y dá al cabo de algunas horas un precipitado que no se redisuelve en el ácido azótico. Una disolucion concentrada de arabina, se cuaja en forma de una masa gelatinosa triturándola con la cuarta parte de su peso de borax.

El ácido azótico con auxilio del calor, la trasforma en ácido múcico.

La arabina se estrae de la goma arábiga que casi está esclusivamente formada de ella, mediante lociones con agua hasta apurarla completamente.

§ 983. Cuando se apuran con agua fria las gomas que exudan generalmente de nuestros árboles indígenos, como ciruelos, cerezos, albaricoques, etc., se obtiene un resíduo mas ó menos abundante que tiene la misma composicion que la arabina, pero que difiere de ella absolutamente por su insolubilidad en agua fria. Este último, á que se ha dado el nombre de *cerasina*, se trasforma completamente en arabina hirviéndole con agua.

§ 984. Por último, la basorina que se halla en la goma tragacanto y en la de Basora, se hincha en el agua sin disolverse. Dícese que por una larga ebulicion se convierte en arabina. La basorina y la cerasina, se trasforman lo mismo que la arabina en glucosa, bajo la influencia del ácido sulfúrico diluido, y en ácido múcico, por la accion del ácido azótico.

PRINCIPIOS GELATINOSOS DE LOS FRUT

§ 985. En un gran número de raices y en la pulpa de los frutos verdes, se halla una materia insoluble como la celulosa que en el acto de madurar se trasforma en un producto muy soluble en agua, susceptible de convertirse mediante la ebulicion en este líquido en una sustancia que se cuaja en jalea por el enfriamiento. La materia insoluble se ha designado con el nombre de *pectosa*, y el producto soluble á que aquella dá orígen espontáneamente se ha denominado *pectina*. Compréndese por lo que acabamos de decir que si es fácil estraer la pectina contenida en un vejetal, debe por el contrario, presentar insuperables dificultades la separacion de la pectosa. En efecto, como ésta, lo mismo que la celulosa en la que se halla contenida, no se disuelven en ningun reactivo néutro (agua, alcool, éter, etc.), y esperimenta rápidas y profundas modificaciones por los reactivos ácidos y básicos, no es posible aislarla. La propiedad caracterísca de la pectosa, es su trasformacion en pectina cuando se hierve ligeramente con ácidos muy diluidos, por cuyo medio se separa completamente de la celulosa que colocada en igualdad de circunstancias, ofrece una resistencia mucho mayor y dá productos enteramente distintos.

Existiendo la pectina en los frutos ya maduros, se puede estraer de ellos, como tambien de los frutos verdes, con tal de que se añada una corta cantidad de ácido sulfúrico al agua en que se ha de hervir su pulpa.

§ 986. Para estraerla de los frutos maduros, se prensan con objeto de obtener la mayor cantidad posible de zumo. Este se clarifica y añadiendo sucesivas cantidades de ácido oxálico y de tanino, se precipita la cal y la materia mucilaginosa que contiene en proporciones mas ó menos notables. Despues, separado el líquido claro por decantacion ó por filtracion, se le añade un esceso de alcool que precipita la pectina en forma de filamentos largos, gelatinosos, los cuales se lavan con alcool, se disuelven en agua y se los vuelve á precipitar por alcool. Repitiendo estos tratamientos las veces necesarias hasta que los reactivos no indiquen la presencia del azúcar ó de los ácidos, se llega á obtener la pectina perfectamente pura. Cuando para la estraccion se emplea la pulpa de los frutos verdes, hay que hervirla con un líquido ácido muy diluido, y una vez verificada la trasformacion de la pectosa en pectina se opera como acabamos de indicar.

§ 987. Cuando la pectina está pura, es blanca, soluble en agua, néutra á los reactivos de color, incristalizable: el alcool la precipita de su disolucion acuosa en filamentos gelatinosos. El acetato de plomo néutro no la precipita, el sub-acetato la precipita por el contrario abundantemente y entonces se forma una combinacion de pectina con el óxido de plomo. Segun M. Fremy, su composicion, deducida del análisis de la sal de plomo, se espresa por la fórmula:

$$C^{64}H^{48}O^{64}.$$

Hirviendo esta pectina por espacio de muchas horas con agua, se trasforma en una sustancia isomérica á la que este químico ha dado el nombre de *parapectina*. Es una sustancia néutra, incristalizable, soluble en agua é insoluble en alcool como la pectina y que en cierto modo se confunde con ella; difiere no obstante en que su disolucion precipita abundantemente con el acetato néutro de plomo.

Este último producto, se altera rápidamente hirviéndole con ácidos muy diluidos y se convierte en una sustancia incristalizable, muy soluble en agua como las anteriores é insoluble tambien como ellas en alcool, pero se distingue en que enrojece el tornasol y en que precipita el cloruro de bario; caractéres de que están desprovistas estas materias. Se dá á esta sustancia el nombre de *metapectina*.

Estas tres sustancias, pectina, parapectina y metapectina, tienen la propiedad comun de trasformarse en contacto de los álcalis en un ácido insoluble, de aspecto gelatinoso, conocido mucho antes de su descubrimiento y designado con el nombre de *ácido péctico*.

La mayor parte de los vejetales contienen al lado de la pectosa un principio azoado, verdadero fermento á que se dá el nombre de *pectasa* que ejerce sobre la pectina y las sustancias isoméricas con ella, una accion enteramente especial; produciendo un ácido insoluble en agua fria, soluble en agua hirviendo y que se precipita por enfriamiento bajo la forma de una sustancia gelatinosa á que se dá el nombre de *ácido pectósico*. Este mismo producto se forma tambien cuando se hacen actuar sobre la pectina, disoluciones diluidas de potasa ó sosa; si los líquidos alcalinos están mas concentrados y se mantienen en contacto por mas tiempo, el ácido pectósico se trasformará á su vez en un nuevo ácido tan insoluble en caliente como en frio, conocido desde hace mucho tiempo con el nombre de *ácido péctico* y que se preparaba antes hirviendo pulpa de zanahorias ó de nabos por un cuarto de hora poco mas ó menos, con una disolucion diluida de carbonato de sosa. Este álcali obra sucesivamente sobre la pectosa y la pectina y dá finalmente un pectato alcalino que un ácido mineral descompone fácilmente, dejando en libertad el ácido péctico en forma de una jalea que se purifica lavándola con agua pura.

Este ácido por una larga ebulicion con el agua se modifica sucesivamente trasformándose á su vez en dos nuevos ácidos solubles y de composicion mas sencilla, á que se ha dado el nombre de ácido *parapéctico* y *metapéctico*.

§ 989. Ahora será facil que podamos esplicarnos la formacion de las jaleas vejetales y esponer en cierto modo su teoría.

Consideremos un fruto verde, manzana ó grosella por ejemplo: el zumo que dá por espresion no contiene el menor vestigio de pectina: cuando está maduro, la pectosa que en él existe se convierte gradualmente en pectina y tambien en parapectina bajo la influencia de los ácidos orgánicos, cítrico, málico, etc.: una porcion de esta pectina queda en el zumo, le dá viscosidad y encubre en parte la acidez del fruto. Si se hierve lentamente este zumo, la pectasa que hay en él obra sobre la pectina y la trasforma en ácido péctosico, que siendo líquido en caliente, se vuelve fuertemente gelatinoso á medida que se enfria: de aquí la formacion de la jalea. Como las sangüesas contienen mucha mas pectasa que las grosellas, es fácil comprender el papel que hace la adicion de este fruto en la preparacion de las jaleas de grosella. La pectasa se coagula en presencia del agua

hirviendo y pierde toda su actividad; por lo tanto es fácil concebir que es enteramente necesario calentar gradualmente el zumo hasta la temperatura de la ebulicion, y tambien que no se debe sostener por mucho tiempo esta ebulicion, sin cuya precaucion el ácido pectósico se modificaria á su vez y daria productos solubles.

Si se tratan de preparar conservas de frutos, como entonces es necesario paralizar la accion de la pectasa, es menester sumerjir el fruto en agua hirviendo.

La tabla siguiente estractada de la memoria de M. Fremy, dá á conocer la composicion de la pectosa y de sus derivados:

	FÓRMULAS DE LA SUSTANCIA LIBRE.
Pectosa.	Desconocida.
Pectina.	$C^{64}H^{40}O^{56},8HO$
Parapectina.	$C^{64}H^{40}O^{56},8HO$
Metapectina.	$C^{64}H^{40}O^{56},8HO$
Acido pectósico.	$C^{32}H^{20}O^{28},3HO$
Acido péctico.	$C^{32}H^{20}O^{28},2HO$
Acido parapéctico.	$C^{24}H^{15}O^{21},2HO$
Acido metapéctico.	$C^{7}H^{5}O^{7},2HO$

LECCION CUADRAGÉSIMA-OCTAVA.

MATERIAS AZUCARADAS —MANITA.—GLUCOSIDAS.

Azúcar cristalizable de la caña y de la remolacha.—Propiedades físicas.—Combinaciones del azúcar con las bases.—Accion de los ácidos.—Procedimiento de estraccion. —Glucosa, propiedades físicas y químicas, preparacion.—Lactosa ó azúcar de leche, propiedades, preparacion.—Manita.—Exámen de diversas sustancias azucaradas. —Sorbina.— Dulcosa.—Ficita. —Cuercita. —Glucosidas. —Salicina.— Populina.— Floridzina.

AZÚCARES.

§ 990. Vamos á examinar en esta leccion productos importantes que presentando diferentes aspectos y propiedades, se asemejan todos en un carácter comun: el de transformarse bajo la influencia simultánea del fermento y del agua, en alcool y en ácido carbónico.

Por mucho tiempo se designaron con el nombre de *azúcares* todos los cuerpos dotados de un sabor dulzaino aunque gozando de propiedades mas desemejantes. En el dia esta denominacion se ha circunscrito únicamente á los compuestos que son susceptibles de esperimentar la fermentacion alcoólica.

Existen dos diferentes variedades principales de azúcar: la primera que se separa de sus disoluciones en forma de cristales voluminosos y perfectamente regulares, se encuentra en la caña, la remolacha, el arce, la sandía, las castañas, los tallos de maiz y en un gran número de frutos de los trópicos.

Como generalmente se estrae esta variedad de azúcar, de la caña ó de la remolacha, se la designa con el nombre de *azúcar de caña* ó de *azúcar de remolacha*.

La segunda variedad se encuentra en las uvas, manzanas, peras, grosellas y en general en todos los frutos ácidos. Se la puede tambien producir artificialmente haciendo actuar el ácido sulfúrico diluido sobre una porcion de sustancias néutras y mas principalmente sobre el almidon. Esta variedad cristaliza mal, costando mucho trabajo reducirla á esta forma. Es fácil transformar la primera variedad en la segunda; pero no ha sido posible hasta el dia verificar el problema inverso, á pesar de muchas tentativas para conseguirlo.

Disueltas en agua estas dos variedades, que ofrecen distinto sabor, pueden distinguirse una de otra con facilidad; ya por la accion que ejercen sobre la luz polarizada, ya por su manera de conducirse con una disolucion de tartrato de cobre en la potasa: la variedad cristalizable no ejerce accion alguna sobre este reactivo, ni aun á la temperatura de la ebulicion, mientras que la segunda opera

inmediatamente su descomposicion en estas circunstancias precipitando el oxídulo de cobre.

La segunda variedad solo puede transformarse en alcool y ácido carbónico bajo la influencia del fermento y del agua. La primera no es susceptible de esperimentar esta transformacion sino pasando transitoriamente á dicho nuevo estado.

AZÚCAR DE CAÑA.

§ 991. Este producto que se encuentra en un gran número de vejetales parece haber sido conocido desde la mas remota antigüedad en algunas regiones de Asia. Introducido en Europa algunos siglos antes de Jesu-Cristo, no se ha generalizado sin embargo su uso hasta despues del descubrimiento de América.

Sus usos son sumamente variados: entra en la preparacion de un gran número de alimentos. Su consumo anual en Francia escede de 130 millones de quilógramos.

El azúcar cristalizado se representa por la fórmula

$$C^{12}H^{11}O^{11}$$

La naturaleza de las combinaciones del azúcar con ciertos óxidos metálicos conduce, segun luego demostraremos, á considerarle como formado de

$$C^{12}H^{9}O^{9}+2HO,$$

en que las dos moléculas de agua podrian reemplazarse total ó parcialmente por óxidos metálicos, como más adelante veremos.

El azúcar cristalizado contiene, pues, carbono, hidrógeno y oxígeno en las proporciones siguientes:

C^{12}	72	42,12
H^{11}	11	6,43
O^{11}	88	51,45
	171	100,00

El azúcar cuando está puro es blanco. Cristaliza en prismas romboidales con puntas diedras cuya densidad es igual á 1,606.

Estos cristales se forman en líquidos concentrados espuestos al contacto del aire: y para favorecer su separacion del líquido, se atraviesan por este varios hilos á los que se adhieren los cristales.

El azúcar se disuelve en el tercio de su peso de agua fria y en todas proporciones á la temperatura de la ebulicion. El alcool débil le disuelve bastante bien; el alcool absoluto no le disuelve de ninguna manera en frio. El acetato de plomo néutro ó básico no le precipita, lo cual ofrece un medio de separarle de muchos productos.

Si en vez de hacer cristalizar el azúcar por enfriamiento, se concentra fuertemente su disolucion y se vierte sobre una mesa de mármol, se obtiene lo que se llama *azúcar de cebada*, en cuyo nuevo estado es trasparente y amorfo. El azúcar de cebada abandonado al aire pierde su transparencia volviéndose friable, cuya alteracion empieza por la parte esterior. Las partes opacas del azúcar de cebada tienen el mismo peso específico que las transparentes: la accion molecular que se manifiesta en esta circunstancia es análoga á la que transforma el ácido arsenioso vítreo en ácido opaco. A la temperatura de fusion el azúcar se vuelve viscoso: y es sabido que las materias reducidas á este estado no cristalizan por enfriamiento, pero despues que se enfrian tienden las moléculas á colocarse en órden de cristalizacion perdiendo calor latente. El azúcar fosforece cuando se le rompe.

De 210° á 220° abandona el azúcar agua de constitucion y pardea; se transforma en caramelo. A una temperatura mas elevada se descompone completa-

mente, deja desprender gases carburados, agua, ácido acético y materias bituminosas, resultando un resíduo carbonoso, brillante y cavernoso.

Manteniendo por muchas horas á la temperatura de la ebulicion una disolucion de azúcar, se convierte en glucosa y en azúcar incristalizable.

Los ácidos no oxigenantes, con auxilio del agua y del calor, transforman el azúcar de caña en azúcar de uva.

El ácido azoótico del comercio le convierte primero en *ácido sacárico* y despues en *ácido oxálico.*

Si se reemplaza el ácido azoótico ordinario por el fumante, ó mejor, por una mezcla de esta sustancia y de ácido sulfúrico concentrado, y se opera en frio, no se desprende ningun gas y el azúcar se transforma en un producto insoluble en agua, dotado de propiedades esplosivas y cuya composicion es análoga á la del piroxilo.

COMBINACIONES DEL AZÚCAR CON LAS BASES.

§ 992. La cal, insoluble en agua pura, se disuelve fácilmente en agua azucarada: lo mismo sucede á la barita, la estronciana y al óxido de plomo. Se forman en tales casos verdaderas combinaciones del azúcar con las bases, á las que se ha dado el nombre de *sucratos*.

Estas diversas combinaciones se representan por las fórmulas siguientes:

$$C^{12}H^{11}O^{11},CaO$$
$$C^{12}H^{11}O^{11},BaO$$
$$C^{12}H^{11}O^{10},2PbO$$

Ahora bien, esponiendo á un calor conveniente estos compuestos pierden un equivalente de agua; de modo que los nuevos productos pueden representarse del modo siguiente:

$$C^{12}H^{9}O^{9},(CaO,HO)$$
$$C^{12}H^{9}O^{9},(BaO,HO)$$
$$C^{12}H^{9}O^{9},2PbO$$

y el azúcar viene á hacer veces de un ácido bibásico. En los sucratos de cal y de barita, solo un equivalente de agua está reemplazado por otro de base mineral; mientras que en el sucrato de plomo, los dos equivalentes de óxido metálico reemplazan los dos de agua.

El azúcar no se combina con la potasa ó la sosa, sino que es descompuesto por estas bases, formándose una materia negra llamada *ácido kalisacárico.*

El azúcar de caña se combina con la sal marina y forma una combinacion cristalizada representada por

$$2C^{12}H^{9}O^{9},NaCl+3HO.$$

Si se representase la molécula de azúcar por

$$C^{24}H^{18}O^{18}+4HO$$

las combinaciones anteriores deberian formularse del modo siguiente:

$$C^{24}H^{18}O^{18},(2CaO,2HO).....C^{24}H^{18}O^{18},4PbO.$$

El azúcar vendria á ser entonces un ácido cuadribásico, y el cloruro de sódio á sustituir 1 equivalente de base.

El azúcar forma con los cloruros de potasio y de amonio compuestos que corresponden al anterior: los cuales son muy solubles, difícilmente cristalizables y quedan en las aguas madres ó melazas, obtenidas en la fabricacion del azúcar. Así se puede esplicar la considerable pérdida que se obtiene cuando se opera con remolachas que hayan vejetado en un terreno abundante en cloruro sódico, como v. gr., á las inmediaciones del mar.

Cuando el azúcar existe en un líquido con óxidos metálicos como los de hierro ó de cobre, impide que se precipiten por la potasa ó la sosa, lo cual depende de la propiedad que tiene el azúcar de formar con la potasa y los óxidos, sales dobles solubles que no se descomponen por los álcalis.

A la temperatura de la ebulicion, el azúcar reduce muchos óxidos metálicos, ó los hace pasar á un grado menor de oxidacion.

§ 993. El azúcar se estrae de la caña y de la remolacha por procedimientos muy largos que nos limitaremos á bosquejar aquí, porque los detalles técnicos pertenecen mas naturalmente á un curso de química aplicada.

Supongamos que se trata de estraer de la caña, vejetal conocido con el nombre de *arundo saccharifera*, que segun las análisis de M. Peligot contiene por término medio 18 por 100 de azúcar cristalizable. Se empieza por estrujar estas cañas entre dos cilindros de piedra ó de fundicion para obtener de 65 á 66 por 100 de zumo, y queda un resíduo (*bagazo*) que todavía retiene una proporcion notable de azúcar. Como no sería posible estraer este azúcar con economía, se utiliza este bagazo como combustible, de modo que se puede decir que se emplea parte del azúcar de caña para estraer lo demás. Tal vez sería ventajoso reemplazar el bagazo por otro combustible y transformar en alcool el azúcar contenido en aquel: á la esperiencia toca aclarar esta cuestion.

El zumo recojido así, que se llama *vezú*, contiene materias albuminosas que harian fermentar prontamente el azúcar; es necesario operar sobre él con la mayor rapidez posible: para lo cual se hace pasar sucesivamente por varias calderas cuya reunion se llama *tren* ó *dotacion*.

La primera y mas apartada del horno que se llama la *grande*, sirve para la defecacion, operacion cuyo objeto es saturar los ácidos que puede contener el zumo y unirse á las materias albuminoideas. Para ello se emplea una cantidad de cal que sube á 2 ó 3 milésimas del peso del zumo que se vá á tratar, se calienta hasta la ebulicion y se quitan rápidamente las espumas. El zumo defecado de esta primera caldera pasa á otra segunda, que se llama la *propia* en que empieza la evaporacion. Incesantemente se forman nuevas espumas que se quitan y que se ponen en la caldera que sirve para defecar. En la tercera y la cuarta caldera de mas pequeñas dimensiones, á las que se dan los nombres de *antorcha* y de *jarabe*, se concentra el zumo hasta que marque 30° del areómetro de Baumé. Llegado á este término se introduce el jarabe en la última caldera puesta directamente sobre el hogar que se llama *batería*, en razon del ruido contínuo que hace el jarabe cuando hierve.

En los *trenes* mejor establecidos, las calderas están dispuestas en gradas y con báscula á fin de que pueda trasvasarse con mas facilidad. El jarabe cocido convenientemente se echa en grandes cristalizadores en que se abandona por espacio de 24 horas, al cabo de cuyo tiempo se vierte en moldes en que se completa la cristalizacion, y en seguida se deja escurrir para separar las melazas.

A igualdad de circunstancias varía la proporcion de melaza segun el clima en que ha vejetado la caña. En las regiones muy cálidas, en donde llega á su completa madurez, dá menos melaza; en los paises menos favorables para su cultivo dá mayor proporcion de ella, sujeta además á variaciones notables dependientes de la humedad del terreno, de su naturaleza y de los abonos con que se haya beneficiado.

Parte del azúcar que viene de las colonias se consume en estado bruto; el resto se refina; el que procede de la remolacha siempre se somete á esta operacion.

§ 994. Si se trata de estraer el azúcar de la remolacha se empieza por limpiarle mediante un aparato conveniente: despues se ralla para reducirla á pulpa lo mas fina que sea posible y se somete á la accion de prensas de gran potencia. Por este medio resulta una gran cantidad de zumo que se defeca, como anteriormente, con cal, empleando esta en mayor cantidad que en el tratamiento del vezú. Despues de esta operacion se filtra el zumo por negro animal en granos, y se procede á la primera evaporacion, cuyo objeto, á la vez

que concentrar el jarabe es precipitar las sales que habian pasado en la primera filtracion y prepararlas para que se sedimenten en un nuevo filtro de carbon. Las calderas de evaporacion pueden calentarse ya á fuego desnudo, ya al vapor, á cuyo último sistema se dá la preferencia. Cuando el jarabe tiene 33° Baumé se vierte en un depósito desde donde va á distribuirse á unos filtros de carbon.

Esta última filtracion se hace con el fin de retener las materias estrañas que no se retuvieron en la anterior, de separar la cal y otras varias sustancias salinas, y por fin, de decolorar el jarabe. Entonces se cuece para reducirle al grado conveniente á fin de que cristalice.

Antiguamente se hacía esta cocion á fuego desnudo, ya en calderas fijas, ya en calderas de báscula; pero presentaba graves inconvenientes este medio de operar, porque una porcion notable del azúcar se convertía en melaza. En el dia se cuece, bien sea al aire libre y á vapor forzado, ó bien en el vacío: por este medio se reduce considerablemente la pérdida del azúcar y se obtienen productos mucho mejores.

Luego que se ha llegado al término de la cocion, se echa el jarabe en una enfriadera y empieza la cristalizacion. A las 24 horas se distribuye en los moldes, que son una especie de conos de barro, cuya punta horadada está hácia el suelo y se tiene tapada con una clavija de madera. Se agita de cuando en cuando la masa á fin de evitar que se formen grandes cristales que necesariamente destruirian su cohesion: luego que ha acabado la cristalizacion se quitan las clavijas para que escurra la mayor parte de la melaza que se recoje en ollas colocadas debajo de los moldes.

El azúcar preparado de este modo, siempre presenta un color rojizo, se le designa con el nombre de *azúcar bruto*; se le puede blanquear por medio de una operacion muy sencilla, que consiste en quitar parte del grueso de la base del pan de azúcar reemplazándole con una capa de arcillà humedecida, sobre la que se echa un jarabe saturado de azúcar. No pudiendo este disolver mas azúcar cristalizable, desaloja al jarabe mas coloreado que mancha los cristales ocupando su lugar en los intersticios: se escurre á su vez, y si no queda el azúcar enteramente blanco, á lo menos sí con mucho menos color.

§ 995. Sea lo que quiera, cuando se desea obtener azúcar perfectamente blanco hay necesidad de refinarle. Para ello se mezclan azúcares brutos de caña y de remolacha y se les añade un 30 por 100 de su peso de agua. Se ponen á disolver en calderas calentadas por medio del vapor, y cuando la disolucion es completa se clarifica, operacion que se reduce á añadir al jarabe cerca de un 5 por 100 de negro animal en polvo fino y 2 por 100 de una materia albuminosa coagulable por el calor, tal como sangre de buey sin fibrina: despues de la clarificacion se filtra el jarabe por negro animal en grano en aparatos semejantes á los que se emplean para decolorar el zumo de las remolachas defecadas, y despues se cuece. Hecha esta operacion, se distribuye el jarabe en los moldes, que se tiene cuidado de mover cuando llega á formarse en su superficie una película delgada para que se repartan bien todos los cristales en la masa. Llegada la cristalizacion al punto conveniente, se someten los panes á dos terrazgos sucesivos para arrastrar las melazas lavándolos con una disolucion saturada de azúcar puro, despues de lo cual se desecan en la estufa y se envuelven en papeles en cuya forma viene al comercio.

GLUCOSA.

§ 996. Se dá el nombre de glucosa á todos los azúcares de diverso orígen que se sacan de los frutos ácidos y que presentan reacciones idénticas bajo el punto de vista químico. Sin embargo, hay que hacer una distincion entre estos

azúcares, porque no tienen la misma accion rotatoria sobre la luz polarizada. Su composicion química es la misma, pero no la disposicion de sus moléculas. En efecto, se concibe que sustancias muy diversas en cuanto á sus propiedades físicas se conduzcan bajo la influencia de los reactivos como un mismo cuerpo pasando por un estado, igual para todos, que los colocan en aptitud de producir compuestos idénticos.

En la superficie de las pasas se observa una materia azucarada pulverulenta que se halla en otros muchos frutos. La materia pulverulenta blanca que se encuentra en las ciruelas pasas, en los higos y en general en todos los frutos secos es tambien azúcar de uva. Para estraer el azúcar contenido en las uvas se esprime el zumo del fruto y se le añade creta en polvo para quitarle las materias estrañas: se echa en el líquido albúmina ó clara de huevo, que por su coagulacion arrastra á manera de una red los fermentos que pueden recojerse en la espuma que se forma en la superficie. En efecto, la albúmina que es soluble en agua fria se coagula por el calor, lo cual esplica suficientemente el papel que desempeña. Se puede reemplazar la clara de huevo por la sangre de buey que contiene tambien albúmina, y por consiguiente obra exactamente del mismo modo.

El azúcar de uva se purifica por el alcool en el que se dísuelve notablemente en caliente: despues, mediante cristalizaciones sucesivas, se le obtiene en estado de pureza.

El azúcar de uva es menos soluble en frio que el de caña, pues se necesita parte y media de agua para disolver una de azúcar: en caliente, su solubilidad es casi indefinida: en frio, 20 partes de alcool disuelven 1 de azúcar.

Esta materia se funde á 100°: si la temperatura es superior pierde parte de su agua: elevando aun mas esta, esperimenta una completa descomposicion,

El azúcar de uva se representa por la fórmula:

$$C^{12}H^{14}O^{14}.$$

Como se vé, no difiere este azúcar del de caña sino en contener tres equivalentes mas de agua que este, fijados bajo la influencia de los ácidos diluidos.

Las combinaciones del azúcar de uva con las bases no están bien definidas. Echando cal ó barita en agua, que contenga azúcar de uva, se obtienen productos solubles que por evaporacion toman una consistencia gomosa. Si se añade á una disolucion de azúcar de uva otra de acetato de cobre amoniacal se obtiene una combinacion de azúcar y de óxido de plomo. La potasa y la sosa la alteran profundamente, sobre todo con auxilio del calor, transformándola en una materia negra análoga al mantillo.

El cloruro de sódio forma con el azúcar de uva una combinacion que se presenta en forma de cristales voluminosos, cuya composicion se representa por la fórmula:

$$2C^{12}H^{12}O^{12},NaCl+2HO.$$

La fórmula del azúcar de uva, debe, pues, escribirse del modo siguiente:

$$C^{12}H^{12}O^{12}+2HO.$$

El ácido sulfúrico concentrado y en frio puede unirse con él formando un ácido copulado que se designa con el nombre de ácido *sulfo-sacárico*. El ácido azótico le transforma, primero en ácido sacárico y despues en ácido oxálico.

§ 997. La glucosa puede estraerse con la mayor facilidad de los diferentes frutos que la contienen; se la obtiene artificialmente por la accion de los ácidos diluidos, principalmente de la del ácido sulfúrico sobre el almidon. Para esto, se introduce en un cilindro de vidrio ó en un tonel, segun que se opere en los laboratorios ó en las artes, almidon, agua y ácido sulfúrico: despues se dirije al medio de la masa una corriente de vapor acuoso, el cual se liquida abandonando su calor latente y no tarda en elevar la temperatura á 100 grados. El almidon desaparece en seguida transformándose primero en destrina y des-

pues en glucosa. Luego que ha llegado á este punto se satura el líquido con creta, se filtra, y se evapora el líquido claro hasta consistencia de jarabe.

El almidon se transforma tambien en glucosa bajo una influencia muy notable: me refiero á la accion de la *diastasa*, fermento particular que se desarrolla junto á los renuevos y raices durante la germinacion de diversos cereales. y singularmente de la cebada. Esta materia en dósis pequeñísimas puede transformar grandes cantidades de almidon en azúcar á la temperatura de 60 á 75 grados. Para esto se deslien 5 partes de malta en 400 ó 500 de agua: se eleva la temperatura á 60°, y se añaden 100 partes de fécula agitando velozmente la masa para que resulte una mezcla exacta. Entonces se aumenta la temperatura hasta 75°, en cuyo estado se mantiene por cerca de media hora. Al cabo de este tiempo se ha transformado completamente la mezcla en un líquido viscoso: debe ensayarse de cuando en cuando el líquido para asegurarse de que la destrina formada primitivamente se ha transformado en glucosa: entonces se filtra y se evapora como anteriormente. Por este método se preparan productos conocidos en las artes con el nombre de *jarabe de destrina* que se emplea para endulzar los vinos.

Igualmente puede prepararse la glucosa haciendo actuar al ácido sulfúrico sobre el leñoso.

La orina de los diabéticos puede tambien suministrar una materia idéntica al azúcar de uva.

LACTOSA Ó AZÚCAR DE LECHE.

§ 998. Esta sustancia se encuentra en estado de disolucion en la leche de todos los mamíferos: se la estrae echando algunas gotas de vinagre ó de ácido sulfúrico diluido en leche hirviendo: la caseina y la manteca se separan inmediatamente en forma de copos gruesos y se obtiene un líquido claro designado con el nombre de suero, que por evaporacion dá una materia blanca, trasluciente, que cruje cuando se mastica y que constituye la lactosa en bruto. Tratando este producto con carbon animal y haciéndole cristalizar una ó dos veces se obtiene perfectamente puro. Esta sustancia se prepara en grande escala en Suiza, utilizando para ello los líquidos que quedan despues de separar la manteca y la caseina en la fabricacion del queso de Gruyere. La lactosa cristaliza en sus disoluciones acuosas en prismas de cuatro caras terminados en pirámides cuadrangulares. Es de sabor dulce, y á ella debe la leche su gusto azucarado.

Su composicion es la siguiente:

Carbono.	40,40
Hidrógeno. . . .	6,60
Oxígeno.	53,00
	100,00

la cual conduce á la fórmula:

$$C^{24}H^{24}O^{24}=C^{24}H^{19}O^{19},5HO.$$

Tal es el resultado á que conduce la análisis de la combiaacion que forma este producto con el óxido de plomo.

La lactosa es inalterable al aire: se disuelve en 6 partes de agua fria y en 2 de agua hirviendo. Es insoluble en alcool y en éter. Los ácidos minerales diluidos, y especialmente el sulfúrico, la convierten en glucosa mediante la ebulicion.

El ácido azótico la transforma en caliente en una mezcla de ácidos oxálico y múcico.

Los óxidos metálicos, fácilmente reductibles, la convierten en ácido fórmi-

co; y lo mismo verifica una mezcla de ácido sulfúrico y de peróxido de manganeso.

Su presencia en las disoluciones metálicas impide, lo mismo que el azúcar de caña la precipitacion de muchos óxidos metálicos por los álcalis.

La lactosa se transforma en alcool y ácido carbónico, bajo la influencia de la levadura de cerveza. La caseina pura la transforma en ácido láctico por un simple isomerismo. Finalmente, esta misma caseina puede esperimentar la fermentacion butírica, cuando se halla en cierto estado de descomposicion.

MANITA.

§ 999. Este principio se encuentra en muchas plantas: existe abundantemente en el maná, y á su presencia debe este su sabor azucarado.

Se estrae fácilmente del maná tratándole con alcool hirviendo y filtrando el líquido. Por enfriamiento se separa la manita en forma de agujas cuadriláteras de una brillante blancura.

Se la puede estraer del zumo de remolachas fermentado: para lo cual se evapora hasta consistencia de jarabe y se mezcla con un volúmen de alcool hirviendo igual al suyo. Esto produce la separacion de un mucílago espeso, y el alcool abandona por evaporacion la manita en cristales fuertemente coloreados.

Se produce siempre que el azúcar esperimenta la especie de fermentacion conocida con el nombre de *fermentacion viscosa.*

La manita pura y cristalizada en alcool presenta la forma de prismas cuadrangulares, incoloros, trasparentes, dotados de un brillo sedoso. Se funde por la accion del calor sin perder nada de sú peso, reduciéndose á un líquido incoloro que por enfriamiento se cuaja en una masa tambien incolora.

El agua la disuelve en gran cantidad. Siendo poco soluble en el alcool frio, lo verifica abundantemente mediante la ebulicion.

El ácido azótico la convierte en ácidos sacárico y oxálico.

Desliendo una parte de manita sutilmente pulverizada en 4 $^1/_2$ de ácido nítrico fumante y 10 $^1/_2$ de ácido sulfúrico concentrado, se obtiene una papilla que despues de dejarla escurrir sobre un cuerpo poroso se disuelve fácilmente en el alcool hirviendo, separándose de él por enfriamiento.

La sustancia que se forma en esta circunstancia, á la que daremos el nombre de *nitromanita,* se presenta en forma de agujas delgadas, blancas, agrupadas á modo del fieltro y dotadas de lustre sedoso. Una disolucion diluida de potasa no obra sobre la nitromanita; pero concentrada la disuelve á la temperatura de la ebulicion tomando color pardo oscuro.

Cuando se calienta con precaucion en un tubito se funde, desprendiendo indicios de vapores rojos y se cuaja por enfriamiento formando una masa cristalina. Si la temperatura es mayor, detona la sustancia, aunque la esplosion no es bastante fuerte para romper el tubo.

La nitromanita detona violentamente al golpe de un martillo sobre el yunque. Tratándola con el sulfidrato de amoniaco muy concentrado, se desprende amoniaco al mismo tiempo que se deposita azufre y se regenera manita.

La composicion de la manita normal se espresa por la fórmula:

$$C^{12}H^{14}O^{12}$$

y la de la nitromanita por

$$C^{12}H^{8}(AzO^{4})^{6}O^{12}.$$

SORBINA.

§ 1000. El zumo de las bayas del serbal abandonado á sí mismo por muchos meses se enturbia gradualmente y deja depositar diferentes sustancias, al mismo tiempo que en su superficie se forman las vejetaciones que constantemente se observan en la descomposicion espontánea de los líquidos de naturaleza orgánica.

Si luego que el líquido se ha aclarado espontáneamente se evapora hasta consistencia de jarabe, se ven aparecer cristales parduscos que se decoloran completamente tratándolos por el carbon animal. Estos cristales, que tienen sabor dulce azucarado, constituyen un principio inmediato particular, al que M. Pelouze, que le describió, ha dado el nombre de *sorbina*.

Esta sustancia, cuando está pura, es incolora y de un sabor francamente azucarado. Sus cristales crujen al conminuirlos entre los dientes, son duros, octaedros rectangulares de una perfecta trasparencia y pertenecientes al sistema rectangular recto. El agua disuelve casi el doble de su peso de ellos. El alcool, aun hirviendo, no los disuelve sino en cortísimas cantidades y los abandona totalmente por enfriamiento en su forma cristalina.

La disolucion de la sorbina no fermenta aunque esté espuesta por muchos meses al contacto de la levadura de cerveza á la temperatura de 20 á 30 grados. El ácido sulfúrico diluido no la convierte en glucosa aunque hiervan juntos muchas horas: por lo menos el líquido saturado con creta no fermenta en presencia de la levadura, y evaporándole se puede obtener la sorbina perfectamente pura.

El ácido azótico, medianamente concentrado, la ataca enérgicamente; desprende abundantes vapores rutilantes y la transforma en ácido oxálico.

Las disoluciones alcalinas, aun diluidas, tiñen fuertemente de amarillo la sorbina, exhalando olor de caramelo.

La disolucion de la sorbina en agua pura no se precipita por el sub-acetato de plomo: si se le añaden unas gotas de amoniaco se forma inmediatamente un precipitado blanco.

La sorbina disuelve el hidrato de protóxido de cobre: esta disolucion, que es de un hermosísimo y cargado color azul, deja depositar gradualmente cristales rojos de oxídulo de cobre. El tartrato de cobre y de potasa se reduce igualmente por la sorbina, al modo de la glucosa, en caliente y en frio.

Espuesta por algun tiempo la sorbina á la temperatura de 150° á 180° deja desprender vapores de agua débilmente ácidos, que dan un resíduo voluminoso de color rojo intenso sin el menor indicio de cristalizacion y que hace el papel de un ácido débil, al que M. Pelouze ha dado el nombre de *ácido sorbínico*.

La análisis de la sorbina conduce á la composicion siguiente:

Carbono.	40,00
Hidrógeno. . . .	6,66
Oxigeno.	53,34
	100,00

La análisis de la combinacion de esta materia con el óxido de plomo conduce á representar el equivalente de la sorbina por la fórmula

$$C^{12}H^{9}O^{9},3HO=C^{12}H^{12}O^{12}$$

lo cual viene á indicar un isomero de la glucosa anhidra. Este producto, aunque participando de muchas de las propiedades del azúcar, difiere de él terminantemente por su modo de conducirse con el fermento.

DULCOSA.

§ 1001. Este producto, importado de Madagascar, tiene la forma de riñones mas ó menos redondeados, cristalizados en toda su masa y cubiertos esteriormente de partículas térreas. Se purifica con facilidad disolviéndola en agua y abandonándola á la evaporacion; por cuyo medio se obtienen cristales prismáticos que crujen masticándolos y tienen un sabor azucarado semejante al de la manita. Este producto se funde á 180° y cristaliza por enfriamiento. Calentado á una temperatura superior á 275° se descompone produciendo óxido de carbono, acetona, ácido acético y otros productos que no se han examinado bien aun. Es poco soluble en alcool hirviendo. Su solucion acuosa no fermenta en contacto de la levadura de cerveza.

La disolucion diluida é hirviendo de potasa no altera la dulcosa: por el contrario, parece que la altera una disolucion concentrada.

El ácido sulfúrico concentrado disuelve lentamente la dulcosa y dá un ácido particular que forma con la barita una sal soluble que se separa por evaporacion en forma de una materia gomosa. El ácido azoótico convierte en ácido múcico la dulcosa.

La composicion de la dulcosa se representa por la fórmula:

$$C^{12}H^{14}O^{12}.$$

FICITA.

§ 1002. Encuéntrase esta sustancia en una especie de alga conocida con el nombre de *protococcus vulgaris*.

Cuando se apura la planta por el alcool rectificado, se obtiene un líquido de color verde oscuro muy cargado y que se exhalta aun mas por su esposicion al aire.

Este líquido, concentrado en baño de maría, deja depositar cristales granujientos empastados en una masa gelatinosa y de color. Filtrando esta masa se obtiene una sustancia cristalizada dotada de propiedades ácidas, y un líquido que por la influencia del calor se separa en dos partes iguales; una que sobrenada y es la materia colorante y pura, y otra bastante pobre de color y que tiene un sabor dulce poco pronunciado. Esta última abandonada á una evaporacion lenta, dá orígen á cristales prismáticos empastados en una especie de melaza verde negruzca. Comprimiéndola en un lienzo ó entre papeles de filtro se separan los cristales del jarabe que los baña. Por último, mediante algunas lociones con una corta cantidad de agua fria, y dos ó tres cristalizaciones en este líquido se obtienen cristales perfectamente incoloros y trasparentes de una materia azucarada que se designa con el nombre de *ficita*, y que por su composicion y la mayor parte de sus propiedades se aproxima á la manita.

La ficita cristaliza con la mayor facilidad en prismas muy voluminosos de base rectangular, truncados sus ángulos sólidos de manera que muchas veces la estension de las facetas de las truncaduras, dá lugar á verdaderos octaedros.

Es muy soluble en agua aun en frio, y por el contrario, muy poco en alcool absoluto, el cual, por evaporacion, la abandona en forma de pequeños octaedros romboidales. Su sabor es azucarado, muy decidido y muy fresco.

Se funde hácia los 112° en un líquido incoloro, sin abandonar nada de agua. Entra en ebulicion á cerca de 160° sin esperimentar alteracion bien perceptible, manifestándose entonces un olor característico que no desprende la manita ni las demás materias azucaradas. Si se eleva mas la temperatura acaba por descomponerse gradualmente, pero sin abofellarse.

La ficita no ejerce accion sobre la luz polarizada; no fermenta. No actúa sobre los colores vejetales, ni precipita por el sub-acetato de plomo, pero sí por el sub-acetato amoniacal.

Las bases no la alteran sino con mucha dificultad aun á la temperatura de la ebulicion.

El ácido sulfúrico concentrado la disuelve y parece producir un ácido copulado. El ácido azótico la altera rápidamente bajo la influencia del calor, convirtiéndola en ácido oxálico.

La ficita es isomérica con la dulcosa y la manita: su composicion se representa por la fórmula:

$$C^{12}H^{14}O^{12}.$$

CUERCITA.

§ 1003. Este compuesto, que se saca de las bellotas de encina, tiene las siguientes propiedades. Es una sustancia sólida, cristalizable en prismitas, inalterable al aire, dura, que cruje entre los dientes; de sabor azucarado y térreo: los cristales se disuelven en agua y alcool y se separa de este último disolvente en forma de prismas perfectamente trasparentes.

Calentada á 210° la cuercita no pierde nada de su peso; á 235 se funde y desprende un vapor que se condensa en las paredes frias de la vasija, formando un leve sublimado cristalino.

Mezclada con levadura de cerveza, no esperimenta la fermentacion alcoólica. Su disolucion no se altera cuando á la temperatura del verano se mezcla con queso podrido.

El ácido sulfúrico concentrado la disuelve en frio sin tomar color y formando un ácido copulado. El ácido nítrico comun la ataca con auxilio del calor y dá ácido oxálico sin mezcla de ácido múcico.

Una mezcla de ácido sulfúrico y de ácido nítrico fumante transforma la cuercita en una materia insoluble en agua, de aspecto resinoso, incristalizable, soluble en alcool y que detona violentamente elevando convenientemente la temperatura.

Una disolucion acuosa de cuercita no se altera aun cuando se ponga á hervir por algun tiempo con potasa cáustica, no toma color ni desprende olor alguno de caramelo; pero disuelve con facilidad la barita, con la que forma una combinacion incristalizable de aspecto gomoso.

Esta sustancia no reduce ni el acetato de cobre ni la mezcla de sulfato de cobre y de potasa. La composicion de la cuercita se espresa por la fórmula:

$$C^{12}H^{12}O^{10}.$$

GLUCOSIDAS.

§ 1004. Designaremos con el nombre de *glucosidas*, unos productos naturales susceptibles de fraccionarse bajo la influencia de los ácidos diluidos en glucosa, y en nuevos principios de composicion más sencilla fijando los elementos del agua. Estas sustancias se asemejan tambien á los éteres compuestos y á los cuerpos grasos néutros, que bajo influencias análogas y tambien en razon de fijarse ciertos elementos del agua, se transforman, los primeros en ácidos y alcool y los segundos en ácidos y glicerina. Estos cuerpos, cuyo estudio presenta un gran interés, no pueden examinarse en este curso mas que sucintamente, en virtud del poco tiempo que podemos consagrar al estudio de las materias orgánicas. El mas importante de estos compuestos, el que por decirlo así, puede servir de tipo en razon de los numerosos derivados que puede producir

es la salicina, principio cristalizable que existe en la corteza de ciertas variedades de sáuces.

SALICINA.

§ 1005. Esta sustancia, descubierta por M. Leroux, farmacéutico de Vitry-le-Français, se encuentra principalmente en la corteza del *Salix helix*, del *Salix amigdalina*, del *Populus tremula*, etc., de la que se estrae por procedimientos muy sencillos que consisten en machacar la corteza, apurarla con agua hirviendo y evaporar la disolucion hasta consistencia de jarabe. Abandonada á sí misma cristaliza al cabo de algunos dias: sometiéndola á la compresion y cristalizándola de nuevo, se obtiene un producto perfectamente puro.

Preparada asi la salicina es blanca, cristaliza en pajinitas, es soluble en agua y en alcool é insoluble en éter. Se funde á 120 grados, no perdiendo nada de su peso hasta 200 y descomponiéndose á una temperatura mas elevada.

No precipita ni por el acetato de plomo néutro ó básico ni por la gelatina, ni por la infusion de nuez de agalla.

El ácido sulfúrico concentrado tiñe la salicina de color rojo intenso, dando productos variables con la temperatura. Calentada suavemente con ácido sulfúrico ó clorídrico muy diluido, se fracciona, fijando 2 equivalentes de agua, en glucosa y en saligenina. Hirviendo el líquido, la saligenina pierde su agua y se transforma en una materia resinoidea á la que se dá el nombre de *saliretina*.

Estas reacciones pueden espresarse por medio de las ecuaciones:

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\textbf{Salicina}}+2HO=\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\textbf{Glucosa}}+\underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\textbf{Saligenina}}$$

$$\underbrace{2(C^{14}H^{8}O^{4})}_{\textbf{Saligenina}}=\underbrace{C^{28}H^{12}O^{4}}_{\textbf{Saliretina}}+4HO$$

El ácido azótico muy diluido la transforma en frio sin desprendimiento de gas en agua y helicina como lo espresa la ecuacion:

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\textbf{Salicina}}+2HO=2HO+\underbrace{C^{26}H^{16}O^{14}}_{\textbf{Helicina}}$$

El ácido azótico concentrado la ataca con gran energía, se desprenden vapores rutilantes en gran abundancia y se obtiene por resíduo ácido pícrico mezclado con ácido oxálico.

Hervida con el óxido de plomo de color de pulga, ó bien con una mezcla de ácido sulfúrico y de peróxido de manganeso, la salicina dá mucho ácido fórmico produciéndose al mismo tiempo ácido carbónico.

Una mezcla de ácido sulfúrico y de bicromato de potasa la convierte en ácidos carbónico y fórmico y en hidruro de salicila, compuesto muy notable cuyas propiedades describiremos en la próxima leccion y que se obtiene destilando con agua las flores de la reina de los prados *(Spiræa ulmaria)*.

La sinaptasa fracciona la salicina en glucosa y en saligenina como el ácido sulfúrico diluido.

El cloro y el bromo reaccionan vivamente sobre la salicina transformándola en diversos productos derivados por sustitucion.

La composicion de la salicina se espresa por la fórmula:

$$C^{26}H^{18}O^{14}.$$

POPULINA.

§ 1006. Se encuentra en la corteza, y sobre todo en las hojas del temblon,

un principio que no difiere de la salicina mas que en que 1 equivalente de hidrógeno se halla reemplazado por otro de benzoilo: se estrae haciendo con ellas un cocimiento en que se echa sub-acetato de plomo que determina la formacion de un depósito amarillo: se filtra el líquido y despues se evapora hasta la consistencia de jarabe. Por enfriamiento, la populina se separa formando un voluminoso precipitado cristalino. Se purifica hirviéndola con agua y negro animal, con lo que el líquido deja depositar por enfriamiento populina perfectamente incolora.

Cuando está pura la populina cristaliza en agujas muy finas de aspecto sedoso. Su sabor azucarado se asemeja al del regalíz. Apenas es soluble en agua fria, pero en caliente se disuelve en notable cantidad. El alcool hirviendo la disuelve en mayor proporcion que el agua.

Bajo la influencia de los ácidos diluidos é hirviendo, la populina se fracciona en ácido benzóico, glucosa y saliretina.

Esta reaccion se espresa por medio de la ecuacion:

$$C^{40}H^{22}O^{16}+4HO=C^{14}H^{6}O^{4}+C^{14}H^{6}O^{4}+C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Hervida con agua de barita, la populina se transforma en una mezcla de salicina y ácido benzóico como lo espresa la ecuacion

$$C^{40}H^{22}O^{16}+2HO=C^{14}H^{6}O^{4}+C^{26}H^{18}O^{14}.$$

La composicion de la populina se espresa por la fórmula:

$$C^{40}H^{22}O^{16}.$$

FLORIDZINA.

§ 1007. Esta sustancia se encuentra en la corteza del manzano, del peral, del cerezo, etc. Se estrae por un procedimiento semejante al que sirve para la estraccion de la salicina.

Es una materia cristalizable que se presenta en penachos sedosos ó en agujas complanadas y brillantes, segun que se deposita de una disolucion concentrada ó diluida. Su sabor, ligeramente amargo, produce un dejo dulzaino. Apenas es soluble en agua fria y se disuelve en todas proporciones en el agua hirviendo. El alcool y el espíritu de madera la disuelven con mucha facilidad, el éter no toma mas que vestigios. Calentada á 100° desprende 4 equivalentes de agua. Se funde entre 106 y 110 grados: mantenida por algun tiempo á 130 grados se fija en forma de una masa muy dura: á los 160 grados se funde de nuevo y deja desprender agua tomando color rojo.

En frio, los ácidos sulfúrico y clorídrico no la atacan; pero por un contacto prolongado la fraccionan en glucosa y en floretina, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$C^{42}H^{24}O^{20}+2HO=C^{12}H^{12}O^{12}+C^{30}H^{14}O^{10}.$$

La floridzina absorbe cerca de 12 por 100 de gas amoniaco seco: la sustancia abandonada al contacto del aire y de la humedad se tiñe gradualmente de color naranjado, despues rojo, y por último, produce una materia de color azul magnífico: se produce en esta circunstancia una sal amoniacal á la que se dá el nombre de *floridzeato de amoniaco*.

La formacion de este producto se espresa por medio de la ecuacion:

$$C^{42}H^{24}O^{20}+2AzH^{3}+6O=C^{42}H^{30}Az^{2}O^{26}.$$

La composicion de la floridzina se espresa por la fórmula:

$$C^{42}H^{24}O^{20}.$$

§ 1008. De ciertas variedades de líquenes se saca una sustancia perfectamente cristalizada que se designa con el nombre de *orcina*, cuya composicion se esplica por medio de la ecuacion :

$C^{14}H^{6}O^{4}$

Dicha sustancia, bajo la influencia simultánea del arte y del amoniato, se trasforma parcialmente en un cuerpo de color violado muy hermoso, que constituye la materia colorante de la orchilla, la *orceina*, cuya formacion se esplica por la ecuacion:

$$\underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Orcina}} + AzH^{3} + 4O = \underbrace{C^{14}H^{7}AzO^{6}}_{\text{Orceina}} + 2HO$$

§ 1009. De las hojas del *Pynus sylvestris* se estrae una sustancia designada con el nombre de *pinipicrina*, que se fracciona bajo la influencia de los ácidos diluidos en glucosa y en un aceite volátil. Tambien se encuentra en el *Quercus robur* una sustancia llamada *cuercitrino*, que se fracciona bajo la influencia de los ácidos diluidos, en glucosa y en una materia cristalizada á la que se ha dado el nombre de *cuercitina*. Podriamos multiplicar considerablemente estos ejemplos: en efecto, de un gran número de vejetales se sacan productos análogos á los anteriores, susceptibles de convertirse en glucosa como ellos y en nuevos productos de composicion mas sencilla.

LECCION CUADRAGÉSIMA-NOVENA.

FERMENTACION ALCOÓLICA.—ALCOOL.—ÉTER.

Què se entiende por *fermentacion*.—Fermentacion alcoólica, fraccionamiento del azúcar en alcool y ácido carbónico.—Casos en que el fermento ya formado se pone en contacto con el azúcar.—Casos en que el fermento no existe mas que en gérmen y se desarrolla bajo la influencia del aire: fermentacion del mosto de uva.—Casos de reproduccion del fermento, fabricacion de la cerveza.—Hipótesis sobre las causas de la fermentacion.—Fermentacion láctica y butírioa.—Alcool.—Preparacion del alcool absoluto.—Propiedades físicas.—Propiedades químicas.—Accion del oxígeno, del cloro-del bromo, del agua, de las bases y de los ácidos.—Valuacion de la riqueza de un liquido alcoólico, alcoómetro centesimal.—Accion del ácido sulfúrico sobre el alcool, ácido sulfovínico, éter, teoría de la eterificacion.

FERMENTACION ALCOÓLICA.

§ 1010. Se designa con el nombre de *fermentacion* una alteracion espontánea ocasionada en una masa de materia orgánica por la sola presencia de una sustancia á que se dá el nombre de *fermento*, sin que este tome ni ceda la menor cosa al cuerpo cuya descomposicion verifica. El papel de este agente misterioso análogo al que en algunos casos nos ha presentado la esponja de platino, se limita á fraccionar las moléculas complejas para reducirlas á moléculas mas sencillas.

En las reacciones químicas ordinarias vemos unirse dos cuerpos en virtud de una afinidad mas ó menos enérgica, ó tambien un cuerpo que desaloja á otro de sus combinaciones en virtud de una afinidad preponderante. A demás en los diversos fenómenos que pasan á nuestra vista, hemos observado sin cesar que intervienen agentes tales como el calor, la electricidad y la luz cuyos efectos es imposible desconocer aunque ignoremos su naturaleza.

Por el contrario, en toda fermentacion no podriamos invocar el auxilio de los agentes que acabamos de referir ni la intervencion de la afinidad.

Para determinar la fermentacion solamente se requiere la reunion de ciertas circunstancias, á saber:

1.° Una temperatura de 20 á 25°: 2.° agua: 3.° el contacto del aire: 4.° una materia organizada azoada que constituye el fermento: 5.° otra materia orgánica que se descomponga.

En el caso particular de la fermentacion alcoólica, único que examinaremos aquí, los elementos del azúcar se disocian para dar orígen á compuestos más sencillos; ácido carbónico y alcool.

Representando la fórmula del azúcar de uva desecado á 130° por $C^{12}H^{12}O^{12}$ tendremos:

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucosa}}=4(CO^2)+2\underbrace{(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool}}$$

Si se opera sobre azúcar de uva cristalizado, 2 moléculas de agua, se separan. Con esta especie de azúcar la fermentacion marcha rápidamente y además se necesita emplear poco fermento para verificar estas transformaciones.

Para la misma cantidad de azúcar de caña es preciso siete ú ocho veces mas fermento. La fermentacion es mucho mas lenta, resultado que fácilmente se comprende sabiendo que este azúcar pasa al estado de glucosa antes de fermentar. Nada mas sencillo que poner este hecho en evidencia suspendiendo la fermentacion por la adicion de una fuerte dósis de alcool absoluto desde que empiezan á desprenderse las primeras burbujas de gas ácido carbónico. El peso del ácido carbónico y del alcool producidos forma, pues, una suma superior al peso del azúcar empleado: lo que la esperiencia confirma plenamente. Esta esperiencia se practica en los laboratorios introduciendo las materias en un frasco de dos bocas, á cuyo cuello se adapta un tubo propio para recojer el gas que viene á parar á una vasija llena de mercurio ó de agua, en la que se ponen probetas llenas de estos líquidos. El exámen del gas desprendido demuestra claramente que es ácido carbónico.

§ 1011. Pueden distinguirse respecto del fermento en su contacto con las materias azucaradas, tres condiciones bien diferentes. En la primera, no existe todavía, pero tiende á producirse con la mayor facilidad bajo la influencia del aire: tal es el caso de los frutos azucarados y especialmente de la uva. En la segunda, existe el fermento; pero se destruye poco á poco: tal es el caso mas sencillo de la levadura de cerveza con la glucosa. Por último, en la tercera nace el fermento; obra y se reproduce: tales son los fenómenos que se observan en la fermentacion de la cerveza.

Los fenómenos que en este último caso se producen son de los mas curiosos y trataré de esplicarlos en pocas palabras. Para preparar este líquido se toma cebada que se deja penetrar bien de agua, despues se abandona á la accion de una temperatura de 15 á 20 grados: la semilla húmeda no tarda en germinar, y bien pronto se desarrolla diástasa en cantidad notable. Desde este punto se detiene la germinacion desecándolo convenientemente, sin lo cual se destruiria á su vez la diástasa.

Terminadas la desecacion y la germinacion se reduce la cebada á polvo, y en seguida se pone en contacto con agua cuya temperatura se eleva gradualmente hasta 70 ó 75°: en estas condiciones la diástasa sacarifica la fécula: añadiendo entonces al líquido cierta cantidad de levadura se ven bien pronto desprenderse las burbujas de ácido carbónico que forman una espuma espesa en la parte superior. Si cuando la operacion está terminada se recoje la levadura, hallaremos que su peso se ha hecho seis ó siete veces mayor que el peso primitivo. El fermento parece pues desarrollarse en esta circunstancia á espensas de las materias albuminoideas que contiene la cebada.

La fabricacion del vino es mucho mas sencilla: este líquido resulta de la accion de las materias albuminoideas modificadas por el contacto del aire sobre el azúcar contenido en el mosto. Si la uva contiene gran proporcion de glucosa, el vino está muy cargado de alcool; si contiene poca, este último es pobre en principios alcoólicos.

La glucosa convertida en alcool, constituye la vinosidad, la fuerza espirituosa del vino: las demás sustancias contenidas en las uvas no son mas que accesorias y sirven para modificar su sabor: del número de estas materias, de sus

proporciones y de su estado particular provienen las variedades de vinos que son tan numerosas. Partiendo de este principio se ha llegado en los años malos á mejorar los vinos, añadiendo cierta proporcion de azúcar al mosto de uvas.

§ 1012. Dos hipótesis se han hecho respecto á los fenómenos tan oscuros de la fermentacion. En la una se admite que el fermento es una especie de sér organizado que por el hecho de su desarrollo, absorve á favor suyo la fuerza por medio de la que están unidas las moléculas del cuerpo que fermenta y determina el fraccionamiento del azúcar en alcool y ácido carbónico. En la segunda, debida á M. Liebig, el fermento al descomponerse produce un movimiento, que obrando como de golpe, se comunica á la molécula siguiente y de esta á las sucesivas, hasta completar la descomposicion de la materia azucarada.

Para que pueda verificarse el fenómeno, es necesaria la intervencion del oxígeno; asi es, que segun la curiosa esperiencia de M. Liebig, el zumo procedente de la espresion de las uvas, puede conservarse indefinidamente bajo una probeta sumerjida en mercurio, sin esperimentar alteracion; mientras que cuando se hacen pasar unas burbujas de aire, se establece prontamente en la masa un movimiento tumultuoso, bajo cuya influencia el azúcar contenido en el zumo se transforma en alcool y en ácido carbónico. Lo mismo sucede con las uvas: mientras que el zumo está preservado por la cubierta del contacto de la atmósfera, no se produce ninguna modificacion; el grano pierde agua, se deseca y arruga; hé aqui todo. Pero si una causa cualquiera produce una desgarradura en un punto del grano, se manifiesta una alteracion rápida, y desaparece el azúcar prontamente, como en la esperiencia anterior.

Todos los líquidos de la economía animal y vejetal se conducen del mismo modo en el seno del organismo vivo; pero si se ponen en contacto con la atmósfera, se establecen bien pronto alteraciones análogas y verdaderas fermentaciones.

En la primera hipótesis, sería necesario este oxígeno para el desarrollo del ser organizado que constituye el fermento.

En la segunda, serviria para determinar la descomposicion de la materia azoada que constituye el fermento, y por consiguiente para que empezase el movimiento.

§ 1013. Muchas causas tienden á favorecer la fermentacion; otras, por el contrario, á oponerse á ella con frecuencia, á detenerla de una manera completa.

Así es que pequeñas cantidades de ácido parecen favorecer este fenómeno y por el contrario, una cantidad mas considerable le suspende. Los álcalis empleados en dósis débiles retardan la fermentacion, pero al cabo de cierto tiempo reaparece con su actividad ordinaria; el ácido oxálico, el sulfídrico, el arsenioso, la estricnina y en general todas las sustancias que ejercen una accion tóxica mas ó menos enérgica sobre los séres organizados, destruyen la fermentacion,

§ 1014. Cuando se pone glucosa en contacto con levadura de cerveza. esta se transforma como acabamos de ver en alcool y ácido carbónico. ¿Sucederá lo mismo si reemplazamos la levadura de cerveza por cualquier otra materia azoada, por ejemplo, por la caseina que no es mas que el principio azoado de la leche? No: en este caso no se desprende el menor vestigio de producto gaseoso, el líquido no exhala olor espirituoso, adquiere un sabor fuertemente ácido y si se le satura con creta se puede sacar de él notable cantidad de lactato de cal. Si comparamos ahora la composicion del ácido láctico con la de la glucosa no tardaremos en reconocer que estos dos cuerpos contienen exactamente el carbon, el hidrógeno y el oxígeno en las mismas proporciones: la única diferencia consiste en que 1 molécula de glucosa se parte de modo que forma 2 moléculas de ácido láctico.

Esta reaccion se esplica por medio de la ecuacion

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucosa.}}=2\underbrace{(C^{6}H^{5}O^{5},HO)}_{\text{Ac. láctico.}}$$

Si se reemplaza la caseina reciente por otra que haya llegado á un estado de putrefaccion bastante adelantado, los fenómenos cambian; el líquido, aunque tiene, como anteriormente, una reaccion ácida, no presenta el olor espirituoso del alcool, y del mismo modo que en el caso de la fermentacion alcoólica, se observa un desprendimiento gaseoso muy abundante. Este gas no ha sido formado esclusivamente por ácido carbónico: en efecto, si se agita con una disolucion de potasa, deja un resíduo muy notable, que tiene la propiedad de inflamarse, ardiendo con una llama poco luminosa, que es el hidrógeno.

En cuanto al producto líquido de la fermentacion, que exhala olor infecto de manteca rancia, es ácido butírico.

Podemos esplicarnos esta última reaccion por la ecuacion:

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucosa.}}=4CO^{2}+4H+\underbrace{C^{8}H^{8}O^{4}}_{\text{Ac. butírico.}}$$

En la fermentacion alcoólica ordinaria, la molécula del azúcar se divide en dos productos: en la fermentacion butírica se desprende tambien ácido carbónico, pero en vez del alcool figuran el ácido butirico y el hidrógeno.

Cuando la fermentacion alcoólica se verifica en pequeña escala como en nuestros laboratorios, no se forma absolutamente mas que alcool y ácido carbónico. En la fermentacion que se verifica en gran escala, como en la industria, se ve producirse al mismo tiempo que el alcool, otros compuestos cuyo punto de ebulicion es mas elevado, pero que presentan con el alcool las mayores analogías químicas como demostraremos en la próxima leccion.

En la fermentacion del zumo de uvas se desarrollan al mismo tiempo que el alcool, aceites volátiles de naturaleza particular, que tienen olores muy variado, que constituyen el aroma de los vinos y que dan á este líquido alcoólico un precio diverso, independientemente de la cantidad de alcool que contenga.

§ 1015. Destilando cierta cantidad de vino, y añadiendo al resíduo el producto destilado, se halla que la densidad de la mezcla es exactamente igual á la del vino, antes de la destilacion. Pero como el alcool es más lijero que el vino, si se hubiese formado durante la destilacion, el peso específico de la mezcla que forma con el residuo, sería menor que el del mismo vino, lo cual nunca sucede. Luego el vino contiene alcool enteramente formado.

Los aguardientes provienen de la destilacion de las materias azucaradas que han esperimentado la fermentacion.

Pueden dividirse en tres clases distintas las materias propias para la fabricacion del alcool.

En la primera colocaremos las que conteniendo alcool enteramente formado, pueden darle por simple destilacion. Ejemplos: vino, cerveza, sidra.

En la segunda se colocan las sustancias azucaradas sólidas ó líquidas que por una fermentacion conveniente dan alcool. Esta clase comprende todos los líquidos azucarados que se estraen de las plantas, de las raices y de los frutos.

Por último, la tercera clase comprende todas las sustancias que no contienen azúcar ni alcool, pero que por una reaccion química pueden transformarse sucesivamente en uno ú otro de estos cuerpos. Tal es el caso de las sustancias amiláceas, como el trigo, el centeno, la cebada, el arroz, etc.

Para obtener alcool de los líquidos fermentados, basta destilarlos en baño de maría en un alambique, no recojiendo los primeros productos: pero por mucho cuidado que se ponga en estas destilaciones, no puede obtenerse alcool puro, sino solo el del comercio ó alcool de 36.

ALCOOL.

§ 1016. El alcool es un producto cuyo descubrimiento data de muchos siglos: generalmente se atribuye á Arnaldo de Villanueva, célebre alquimista que vivió en Montpeller hácia 1300.

Este producto puede estraerse del aguardiente ó mejor del espíritu de vino del comercio por diversos procedimientos.

El mas sencillo y usado consiste en rectificarlo muchas veces sobre cal viva en polvo. Para este efecto se introduce el alcool con la cal en un balon dejándolos en contacto por espacio de 24 horas; despues se destila en baño de maría. Repitiendo dos ó tres veces este tratamiento, se obtiene alcool enteramente privado de agua.

Se ha intentado reemplazar la cal por otras sustancias ávidas de agua, tales como el carbonato de potasa seco y el acetato de potasa fundido, pero esta sustitucion, más costosa, no ha producido mejores resultados.

Cuando se pone alcool diluido en agua en una membrana animal, por ejemplo, en una vejiga, poco á poco el agua atraviesa la membrana y se evapora, mientras que el alcool se concentra.

Este método de concentracion, aunque muy sencillo, no podria emplearse sin embargo; en efecto, á medida que se enriquece el alcool, se hace cada vez mas á propósito para disolver las materias grasas que tapizan las paredes interiores de la membrana, de modo que se obtendria finalmente alcool muy concentrado, pero muy impuro, con olor y sabor muy desagradables. Tambien puede obtenerse alcool anhidro, colocando sobre el recipiente de la máquina neumática un frasco que contenga alcool del comercio y cal viva. El alcool acuoso se reduce á vapor; la cal, sustancia muy ávida de agua, se apodera del vapor acuoso, pero no del vapor alcoólico, para con el que no tiene ninguna afinidad. Una vez saturado el espacio de este vapor, no puede formarse otro nuevo, mientras que se produce incesantemente vapor de agua, que la cal tiene la propiedad de absorver á medida que se forma.

Este método, que es muy sencillo, permite, pues, obtener fácilmente el alcool anhidro, pero no ofrece ningun interés bajo el punto de vista industrial.

§ 1017. El alcool puro es un líquido incoloro, dotado de gran movilidad, de olor débil y agradable. Su sabor es cáustico y urente, lo que proviene de que roba agua á las partes vivas y blandas, con las que se pone en contacto. Inyectado en las venas produce una muerte súbita, coagulando la sangre; introducido en el estómago en cantidad notable, ocasiona tambien la muerte.

La densidad del alcool es igual á 0,795 á la temperatura de 15°. Hasta ahora no ha podido solidificarse el alcool, aun con auxilio de una temperatura de —90°.

El alcool hierve á 78°,5. La densidad de su vapor es igual á 1,601. A una temperatura elevada, el vapor del alcool se descompone, dando orígen á numerosos productos.

Este vapor mezclado con oxígeno en las proporciones de 1 á 3, detona con esplosion cuando se hace pasar por esta mezcla la chispa eléctrica; y se produce ácido carbónico y agua. El alcool arde en contacto del aire con una llama azul pálida.

Abandonado en contacto del aire en una vasija mal tapada, absorve lentamente el oxígeno y se modifica. Si se pone en presencia de esta mezcla de alcool y aire negro de platino, cuerpos porosos, sustancias azoadas en descomposicion, veremos bien pronto fijarse el oxígeno de la atmósfera sobre este alcool y transformarse sucesivamente en aldehida y en ácido acético, como lo espresan las fórmulas siguientes:

Alcool. . . . . $C^4H^6O^2$

Aldehida. . . . . . . $C^4H^4O^2$
Acido acético . . . . $C^4H^4O^2$

Por donde se vé que el tercio del hidrógeno del alcool se oxida primero y se elimina en forma de agua, mientras que en segundo lugar el oxígeno se fija sobre la molécula modificada.

Para verificar cómodamente estas transformaciones del alcool, se puede operar del modo siguiente:

Se pone sobre el centro de un plato una salvillita en que se colocan vidrios de reloj con negro de platino. Dispuesto así, se cubre el plato con una campana de vidrio que tenga una abertura en la parte superior, en la que se ajusta con un tapon de corcho un tubo de embudo terminado en una punta adelgazada, por el que se hace caer el alcool gota á gota sobre el platino dividido. La campana no descansa directamente sobre el plato, sino sobre unos corchos, con lo cual se consigue la renovacion del aire. Bien pronto se condensan los vapores sobre las paredes interiores de la campana y se los vé surcar por ellas y reunirse sobre el plato en una capa, cuyo espesor aumenta gradualmente.

Este líquido, que es muy fuertemente ácido, es complejo, y contiene además del ácido acético, cierta cantidad de *aldehida* y *acetal*. Cuando se oxida el alcool en grandes proporciones como en la fabricacion del vinagre, presenta á veces en este líquido un sabor y olor particulares debidos á la presencia de estos productos.

Cuando el alcool arde lentamente al aire, nunca es completa su combustion. Calentada una espiral de platino hasta el rojo y sumerjida en vapor de alcool, permanece candente si se ha tenido cuidado de conducir convenientemente la renovacion de aire. Se forma tambien en esta esperiencia que se conoce con el nombre de esperiencia de la *lámpara sin llama* (fig. 87), y suscita una considerable cantidád de aldehida. Esta misma aldehida parece tambien orijinarse cuando se deja caer sobre una superficie, cuya temperatura se haya elevado hasta cerca de 300 grados.

El alcool disuelve algo el azufre y el fósforo.

El cloro y el bromo alteran profundamente el alcool. Este producto, que pierde cierta porcion de hidrógeno sin ganar nada, se convierte en aldehida. Tendremos, pues



Figura 87.

$$C^4H^6O^2 - H^2 = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldehida}} = C^4H^3O + HO$$

Continuando la accion del cloro ó del bromo se obtiene *cloral* y *bromal* representados por las formulas:

$$C^4HCl^3O^2 \text{ y } C^4HBr^3O^2$$

que se derivan como se vé de la aldehida por la sustitucion de tres moléculas de cloro ó de bromo á tres de hidrógeno.

El yodo debe dar resultados análogos; sin embargo, no se conoce el *yodal*.

Cuando se deja caer un glóbulo de potasio ó de sodio en alcool anhidro, se manifiesta una accion muy viva y se observa un desprendimiento muy abundante de gas hidrógeno. Por el enfriamiento se obtiene una masa incolora, cristalizada, cuya composicion no difiere de la del alcool normal mas que en que 1 equivalente de hidrógeno se halla reemplazado por otro de potasio ó de sodio. Estas reacciones pueden espresarse por medio de las ecuaciones siguientes:

$$C^4H^6O^2+K=C^4H^5KO^2+H$$
$$C^4H^6O^2+Na=C^4H^5NaO^2+H$$

El alcool tiene mucha afinidad para con el agua, y cuando se mezcla con este líquido sé desprende un poco de calor. Si por el contrario se mezcla con nieve ó hielo machacado hay produccion de frio. Cuando se mezcla, por ejemplo, alcool anhidro á 0° con nieve igualmente á 0°, la temperatura puede descender hasta —37° si la cantidad de nieve empleada es algo superior de la que puede fundir el alcool.

Cuando se mezcla alcool con agua, hay una contraccion que aumenta poco á poco hasta que la mezcla se halla compuesta de 100 partes de alcool y de 116,23 de agua; lo que corresponde á un hidrato representado por

$$C^4H^6O^2+6HO.$$

Destilando el alcool diluido, los primeros productos condensados son siempre más ricos en alcool y la temperatura á que hierve el líquido aumenta poco á poco.

§ 1018. Los ácidos ejercen sobre el alcool una accion notable sobre la que debemos insistir.

El alcool disuelve casi todos los ácidos y de su mútua reaccion pueden resultar tres especies de productos.

Unas veces pierde la mitad de su agua y se convierte en éter. Asi obran los ácidos sulfúrico, fosfórico, etc. Otras, el ácido se une con el éter para constituir compuestos néutros. Ejemplos: ácidos acético, oxálico, benzóico, etc., y alcool.

Y otras, en fin, el ácido se une con el éter para constituír compuestos ácidos. Asi obran los ácidos sulfúrico, fosfórico, etc.

Si el ácido cede fácilmente el oxígeno como los ácidos clórico, crómico, etc., se destruye el alcool y se transforma en otros productos mucho más sencillos.

El alcool y los ácidos dan orígen por simple mezcla á resultados muy curiosos.

El ácido sulfúrico concentrado, mezclado con alcool puro no obra sobre ningun carbonato néutro; por el contrario, descompone muy bien el acetato de potasa.

El ácido clorídrico disuelto en alcool no obra sobre el carbonato de potasa: pero sí descompone con mucha facilidad los carbonatos de sosa, de estronciana y de cal.

El ácido azótico mezclado con alcool no descompone el carbonato de potasa: mientras que obra muy enérgicamente sobre los de estronciana y de cal.

Los ácidos acético y tártrico disueltos en alcool no descomponen ningun carbonato.

Hasta ahora no ha podido darse de estos hechos ninguna esplicacion satisfactoria.

El alcool disuelve los hidratos de potasa y sosa: bajo la influencia del calor se altera; hácia los 210 ó 220° se desprende el hidrógeno mientras que queda un acetato alcalino. La ecuacion siguiente esplica esta reaccion:

$$C^4H^6O^2+KO,HO=C^4H^3O^3,KO+4H.$$

El alcool disuelve los sulfuros alcalinos y térreos.

Los cloruros, bromuros, yoduros, se disuelven en general en el alcool y forman con este producto combinaciones definidas y cristalizadas.

Tambien se une el alcool con muchas sales formando combinaciones cristalizables, en las que parece desempeñar el papel de agua de cristalizacion.

§ 1019. Se dá el nombre de *aguardientes* á mezclas de alcool y de agua que contienen próximamente partes iguales de ambos liquidos, mientras que con

el nombre de *espíritus* se designan mezclas que contienen mayor proporcion de alcool absoluto.

La riqueza de un espíritu se aprecia siempre por la cantidad real de alcool que contiene: no sucede lo mismo con el aguardiente, cuyo precio depende de dos elementos, á saber: su orígen y su antigüedad. Para determinar la proporcion de alcool absoluto que encierra un alcool comercial, se emplea el alcoómetro de Gay-Lussac ó alcoómetro centesimal, cuyo instrumento permite espresar inmediatamente la cantidad de alcool real que contiene el líquido. La esperiencia debe hacerse á +15° y si el líquido no tiene esta temperatura se le reduce fácilmente á ella, calentándole más ó enfriándole. Por otra parte, M. Gay-Lussac ha construido tablas de correccion que permiten determinar por medio del alcoómetro la riqueza de un líquido alcoólico tomado á diversas temperaturas.

El principio de la graduacion del alcoómetro centesimal es muy sencillo. Se empieza por introducir este instrumento en alcool absoluto, en el cual oscila por cierto tiempo y despues se fija en un punto, en el que se marcan 100°. Introducido despues en agua destilada, se sumerje menos porcion de él, y despues que se ha fijado como antes, se marca el punto 0. Si se introduce sucesivamente el alcoómetro en mezclas que contengan 90 partes de agua y 10 de alcool, 80 de agua y 20 de alcool, etc.; se obtendrá una escala mediante la cual se podrán valúar los diferentes grados del alcoómetro.

No sería posible determinar la riqueza alcoólica de un vino por la densidad de este líquido apreciada con el alcoómetro, lo que fácilmente se concibe, porque el vino no es una simple mezcla de alcool y agua, sino que contiene además en disolucion sustancias orgánicas y salinas.

Para valúar esta riqueza es, pues, preciso necesariamente estraer el alcool por destilacion. Para ello se introducen en un pequeño alambique de cobre á cuyo cuello se adapta un serpentin, 300 centímetros cúbicos del vino que se vá á sayar. El serpentin está dentro de una caja metálica, á la que se hace llegar constantemente agua fria para condensar completamente los vapores alcoólicos. La estremidad del serpentin comunica con una probeta graduada, en la que se recoje el alcool condensado. Cuando el volúmen del alcool recojido es igual al tercio del del vino sometido á la esperiencia, se añade una cantidad de agua tal que este volúmen ocupe lo mismo que el vino, 300 cent. cúbicos. Sumerjiendo el alcoómetro en este líquido, dá á conocer inmediatamente la riqueza alcoólica del vino. Si el líquido espirituoso sometido á la esperiencia es pobre en alcool, es preferible no diluir en agua el producto de la destilacion y determinar inmediatamente el grado alcoométrico. Basta entonces dividir este número por 3 para tener su riqueza alcoólica. Supongamos, por ej., que el líquido obtenido por esta destilacion marque 18° del alcoómetro; deduciremos que el vino contiene 18 tercios, es decir, un 6 por 100 de su volúmen de alcool absoluto.

La tabla siguiente dá á conocer la cantidad de alcool contenido en algunos vinos y bebidas espirituosas, deducida en gran parte de las análisis de M. Gays Lussac.

VINOS.	ALCOOL POR 100.
Granacha	16,0
Juranzon blanco	15,2
De San Jorge	15,0
Málaga	15,1
Chipre	15,1
Madera muy añejo	16,0
Frontignan	11,8
De le Ermitage, tinto	11,5
Cote rotie	11,3

VINOS.	ALCOOL POR 100.
Sauterne, blanco.	15,0
Chateau-Latour	9,7
Chateau-Lafitte	8,7
Chateau-Margot.	8,7
Brane-Mouton.	9,0
San Estóban.	9,7
Tokay.	9,1
Vino bueno de Borgoña.	11,0
Macon.	10,0
Champagne.	11,6
De Cher.	8,7
De París, al por menor.	8,8
De la sociedad Oenofila.	10,0
Sidra de la mas fuerte.	9,1
Sidra menos espirituosa.	4,8
Ale de Edimburgo.	5,7
Porter de Lóndres	3,9
Cerveza añeja de Estrasburgo.	3,9
Cerveza nueva.	3,0
Cerveza roja de Lille.	2,9
Cerveza blanca de Lille.	2,9
Cerveza de Paris.	1,9

ACIDO SULFOVÍNICO Y ÉTER.

§ 1020. Haciendo una mezcla de ácido sulfúrico al máximum de concentracion y de alcool absoluto, se observa un gran desprendimiento de calor. Si se diluye en agua el líquido enfriado y se añade carbonato de barita en polvo fino, se deposita el sulfato de barita; mientras que el agua retiene en disolucion una sal particular formada por esta base. La disolucion de esta sal, abandonada á la evaporacion espontánea, la deja depositar en forma de tablas sumamente bellas. Esta disolucion descompuesta por una cantidad conveniente de ácido sulfúrico, dá sulfato de barita que se precipita, mientras que el ácido que existia primitivamente, queda disuelto.

La composicion de este ácido se representa por la fórmula

$$2SO^3,C^4H^5O+HO$$

que se designa con el nombre de *ácido sulfovínico*.

Este ácido se deriva naturalmente de la accion del ácido sulfúrico sobre el alcool. En efecto, tenemos

$$2(SO^3,HO)+C^4H^6O^2=2(SO^3,C^4H^5O,HO)+2HO.$$

En los sulfovinatos, el equivalente de agua básica que forma parte del ácido, se halla reemplazado por la base de la sal. Asi, el sulfovinato de barita se representa por la fórmula

$$2SO^3,C^4H^5O,BaO.$$

Estas sales pueden tambien considerarse como sulfatos dobles de base metálica y del compuesto C^4H^5O. Pueden entonces representarse por medio de la fórmula

$$SO^3,C^4H^5O+SO^3,MO.$$

Los sulfovinatos son solubles en agua: frotándolos entre los dedos producen la misma sensacion que las sustancias grasas y presentan un aspecto nacarado. La destilacion los destruye y desprenden agua, ácido carbónico, gas oleificante y ácido sulfuroso, condensándose además un líquido oleoginoso de composicion bastante compleja, á que se dá el nombre de *aceite de vino pesado*: en las re-

tortas queda una mezcla de sulfato y de carbon. Destilados cuando están secos con hidrato de potasa, dan alcool; si la potasa se reemplaza por ácido sulfúrico, se obtiene una mezcla de alcool y de éter.

El ácido sulfovínico es el tipo de una série de ácidos designados con el nombre de *ácidos vínicos* que están constituidos de la misma manera, como tendremos ocasion de demostrarlo en la leccion próxima, en que pasaremos revista á los diversos homólogos del alcool.

§ 1021. La accion del ácido sulfúrico sobre el alcool, no se limita á la produccion del ácido sulfovínico: si se calienta en una retortita de vidrio, la mezcla de alcool y ácido, no tarda en empezar á hervir, observándose que el punto de ebulicion se eleva poco á poco: cuando ha llegado á 136 ó 137 grados, queda estacionario por cierto tiempo y entonces pasa en la destilacion éter acompañado del alcool y del agua; se lava con agua el producto de la destilacion para quitar el alcool, y despues se rectifica sobre cloruro de cálcio en baño de maria.

El éter puede obtenerse de una manera contínua, haciendo uso de un aparato que se componga: 1.° de un gran balon de vidrio, que se calienta por medio de una lámpara de alcool, ó mejor todavía, enterrándole en un baño de arena hasta la altura á que debe elevarse el líquido en el balon. 2.° de una alargadera tambien de vidrio. 3.° de un recipiente en que éntre la estremidad de la alargadera, pasando por un tubo ancho que sirve de refrigerante. A la boca del balon se adapta por medio de un corcho un tubo del que una estremidad terminada en punta adelgazada se sumerje en el líquido, mientras que la otra, en forma de embudo, puede recibir el alcool de un frasco colocado encima del balon y que en su parte inferior tiene una llave para que caiga el alcool del frasco al balon. Dispuesto asi el aparato, y conteniendo el balon la mezcla de alcool y ácido sulfúrico en las proporciones de 70 partes de alcool y 32 por 100 de ácido sulfúrico concentrado, se calienta el baño de arena de manera que hierva el líquido, en seguida se abre la llave del frasco que contiene el alcool y se hace caer incesantemente en el balon este líquido hilo á hilo, de modo que reemplace en todo el tiempo que dura la operacion, la porcion del producto que pasa durante la destilacion. Un termómetro colocado enmedio del líquido, permite valuar la temperatura que debe mantenerse constantemente á 140° para que la operacion pueda marchar de una manera normal.

El éter que se recoje está mezclado con agua, alcool y una pequeña cantidad de un líquido oleoso, que se designa con el nombre de *aceite dulce de vino*, y de ácido sulfuroso. Se pone en digestion por 24 horas con una disolucion de potasa cáustica, teniendo cuidado de agitar de cuando en cuando el líquido para mezclar bien todas sus partes. El éter queda sobre el licor alcalino, se separa con una bombilla, se lava con agua y se pone en digestion sobre cloruro de cálcio, rectificándole una ó dos veces sobre cal viva. Asi se obtiene éter perfectamente puro.

§ 1022. El éter puro es un líquido dotado de gran movilidad, de olor fuerte y penetrante y sabor urente: hierve á 35°. Su densidad es de 0,73 á 12 grados y la de su vapor es igual á 2,565. Es un cuerpo muy combustible: su vapor esparcido en un frasco que contenga oxígeno, forma mezclas que detonan violentamente aproximándoles un cuerpo encendido. De aqui se deduce que es preciso tener el mayor cuidado para manejar el éter en una pieza en que haya materias en combustion.

Cuando se mezcla con su volúmen de ácido sulfúrico concentrado, el líquido se calienta notablemente. Si se añade agua, se disuelve enteramente y el líquido no contiene mas que ácido sulfovínico.

El cloro obrando sobre el éter dá una série de productos derivados

por sustitucion, cuya composicion puede espresarse por las fórmulas

$$C^4H^4ClO$$
$$C^4H^3Cl^2O$$
$$C^4H^2Cl^3O^2$$
$$C^4HCl^4O^2$$
$$C^4Cl^5O.$$

El éter se emplea en los laboratorios para disolver los cuerpos grasos, los aceites, las resinas, etc. La teoría de la eterificacion es bastante compleja. Si se mezcla una cantidad notable de alcool con un poco de ácido sulfúrico, la mezcla empieza á hervir á cerca de 80° y no destila mas que alcool. Bien pronto se eleva la temperatura y llega á 115 y 120° entonces empieza á destilar éter, pero pasa todavia bastante alcool. Por último, cuando la temperatura ha llegado á 130 ó 140° no pasa más que éter y agua, resultando el primero de la descomposicion del ácido sulfúrico; mientras que el agua proviene de la descomposicion del hidrato de ácido sulfúrico formado.

§ 1023. Se habia creido en un principio que la transformacion del alcool en éter bajo la influencia del ácido sulfúrieo, era debida á la afinidad de este último para con el agua, puesto que se apoderaba de esta sustancia y dejaba en libertad el éter que se desprende en razon de su gran volatilidad. Cuando se reconoció despues que una misma cantidad de ácido sulfúrico podia servir, por decirlo asi, indefinidamente para la transformacion del alcool en éter y que además á el desprendimiento de este producto acompañaba el de una cantidad de vapor de agua correspondiente á la que sería necesaria para reproducir el alcool que entraba en la esperiencia, se llegó á creer que la eterificacion era un simple fenómeno de contacto, limitándose el papel del ácido sulfúrico á efectúar el fraccionamiento del alcool en éter y en agua. Lo que prueba, por otra parte, que no puede considerarse la formacion del éter como el resultado de una deshidratacion del alcool verificada por el ácido sulfúrico, son las curiosas esperiencias de M. Graham, que demuestran que el ácido sulfúrico diluido en muchas veces su volúmen de agua, puede verificar la conversion del alcool en éter, cuando se somete la mezcla á la accion de una temperatura suficientemente elevada. Estando en este punto la cuestion, M. Williamson ha demostrado por medio de esperiencias muy ingeniosas, que la produccion contínua del éter bajo la influencia de una cantidad limitada de ácido sulfúrico, es el resultado de dos dobles descomposiciones sucesivas, de las que verificándose la una entre 1 molécula de ácido sulfúrico y 1 molécula de alcool, dá orígen á ácido sulfovínico y agua, y la otra entre este ácido sulfovínico y una nueva molécula de alcool, produce éter y regenera el ácido sulfúrico.

Estas dos fases de la operacion pueden espresarse por medio de las ecuaciones siguientes:

1.ª Fase. $$S^2O^6\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right. + \begin{matrix}C^4H^5O\\HO\end{matrix} = S^2O^6\left\{\begin{matrix}C^4H^5O\\HO\end{matrix}\right. + 2HO$$

2.ª Fase. $$S^2O^6\left\{\begin{matrix}C^4H^5O\\HO\end{matrix}\right. + \begin{matrix}C^4H^5O\\HO\end{matrix} = S^2O^6\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right. + \begin{matrix}C^4H^5O\\C^4H^5O\end{matrix}$$

El ácido sulfúrico regenerado asi reproduce por su contacto con una nueva molécula de alcool ácido sulfovínico, que obrando como el anterior, sobre otra molécula de alcool, dá orígen á otra segunda molécula de éter, de tal modo que poco á poco el alcool acaba por convertirse totalmente en éter.

Esta teoría de la eterificacion no se funda sobre una hipótesis gratuita, sino que es el resultado de la esperiencia. En efecto, habiendo preparado M. Wiliamson ácido sulfovínico y habiéndole hecho obrar sobre alcool puro, ha podido convencerse de la transformacion de este último en éter, colocándose en

circunstancias análogas á las de la produccion de esta sustancia. Segun este modo de ser existe entre el alcool y el éter una relacion de las mas sencillas que despues hallaremos tambien entre los ácidos hidratados y los mismos ácidos en estado anhidro. Si suponemos, en efecto, que el alcool se derive de una doble molécula de agua en que 1 equivalente de hidrógeno se halle reemplazado por 1 molécula de carburo de hidrógeno C^4H^5, el éter será el resultado de la sustitucion de un nuevo equivalente de este carburo de hidrógeno por la segunda molécula del hidrógeno del agua, de modo que deberá representarse la composicion del alcool y éter por medio de las fórmulas siguientes:

$$\text{Agua}\ldots\ldots\ldots \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^2=4 \text{ vol. vap.}$$

$$\text{Alcool}\ldots\ldots\ldots \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\} O^2=4 \text{ vol. vap.}$$

$$\text{Eter}\ldots\ldots\ldots \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} O^2=4 \text{ vol. vap.}$$

Lo que justifica este último modo de ver, es la formacion notable del éter en la accion recíproca del yoduro de etilo y del alcool de potasa. En efecto, tenemos:

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\K\end{matrix}\right\} O^2+C^4H^5I=IK+\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} O^2$$

Si se reemplaza el yoduro de etilo por los yoduros de los diferentes radicales alcoólicos, tales como el metilo, el butilo, el amilo, etc.; se obtiene una série de éteres mistos, análogos por sus propiedades al éter ordinario y cuya generacion se esplica de una manera enteramente semejante. Tendríamos, pues, en estas diversas circunstancias:

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\K\end{matrix}\right\} O^2+C^2H^3I=IK+\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^2H^3\end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Eter metiletílico.}}$$

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\K\end{matrix}\right\} O^2+C^8H^9I=IK+\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^8H^9\end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Eter butiletílico.}}$$

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\K\end{matrix}\right\} O^2+C^{10}H^{11}I=IK+\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Eter amiletílico.}}$$

Tambien podrian obtenerse estos éteres mistos, como lo ha demostrado M. Williamson haciendo obrar sobre el alcool ácido sulfometílico, ácido sulfobutílico ó ácido sulfoamílico.

LECCION QUINCUAGÉSIMA.

ÉTERES SIMPLES Y COMPUESTOS.

Eteres simples.—Eter clorídrico ó cloruro de etilo.—Bromuro de etilo.—Yoduro de étilo.—Cianuro de etilo.—Sulfuro de etilo.—Sulfidrato de sulfuro de etilo ó mercaptan etílico.—Bisulfuro de etilo.—Seleniuro de etilo.—Telururo de etilo.—Cincuro de etilo.==Eteres compuestos.—Carbonato de etilo.—Azoito de etilo.—Azoato de etilo.—Cianato de etilo.—Cianurato de etilo.—Sulfito de etilo.—Sulfato de etilo. Boratos de etilo.—Fosfatos de etilo.—Silicatos de etilo.—Formiato de etilo.—Acetato de etilo.—Butirato de etilo.—Benzoato de etilo.—Salicitato de etilo.—Oxalato de etilo.—Sucinato de etilo.—Consideraciones generales sobre los éteres simples y compuestos.

ÉTERES SIMPLES Y COMPUESTOS.

§ 1024. Hemos visto en la última leccion que el alcool por su contacto con los diferentes ácidos, dá origen á productos importantes y numerosos que se designan con el nombre de éteres simples ó *compuestos.*

El ácido que se hace intervenir, es muy ávido de agua, tal como el ácido fosfórico ó el ácido sulfúrico: manteniendo además la temperatura entre 130 y 140°, el alcool se fracciona en éter y en agua; ciertos cloruros anhidros producen efectos análogos, tales como los de cinc y de estaño. Si se hace obrar un hidrato sobre el alcool hay formacion de agua y produccion de un éter simple que se deriva del éter comun por la sustitucion de 1 equivalente de cloro, bromo y yodo, en vez del equivalente de oxígeno. Los ácidos que determinan la produccion del éter, se ponen en contacto con alcool á la temperatura ordinaria, la mezcla se calienta fuertemente y dá orígen á compuestos dotados de propiedades ácidas, á los que se dá el nombre de *ácidos vínicos* y de los que puede considerarse el ácido sulfovínico como tipo. Estos mismos ácidos bajo la influencia de una temperatura conveniente engendran productos que de ningun modo obran sobre la tintura de tornasol y que se designan con el nombre de éteres neutros.

Todos los ácidos son susceptibles de formar por su reaccion sobre el alcool compuestos de esta naturaleza. Si el ácido es monobásico, no se forma mas que un solo éter, que es neutro: si el ácido es bibásico, se producen dos, uno neutro y otro ácido: si el ácido es tribásico, como los ácidos fosfórico y cítrico resultan tres éteres distintos, de los que el uno es neutro y los otros dos ácidos.

Vamos á examinar sucesiva aunque rápidamente los éteres simples y compuestos mas importantes y veremos qué consecuencias pueden sacarse de la historia completa de los alcooles y sus derivados cuyo estudio profundo ha dado tanta luz sobre la constitucion de un gran número de cuerpos que se refieren á ellos muy oportunamente y determinan los progresos tan rápidos de la química orgánica.

CLORURO DE ETILO.—ÉTER CLORÍDRICO.

§ 1025. Este compuesto queconocieron los antiguos químicos se produce por la accion recíproca del ácido clorídrico y del alcool. Tambien se forma cuando se hacen obrar ciertos cloruros metálicos anhidros sobre esta sustancia, en cuyo caso acompaña al éter. El mejor procedimiento que para su preparacion puede emplearse, consiste en saturar de gas clorídrico el alcool absoluto enfriándole con una mezcla de hielo y sal y despues en destilar esta mezcla en baño de maría. Se dirijen entonces los productos de la destilacion á un primer frasco que contenga agua pura; despues á otro segundo en que haya agua alcoolizada cuya temperatura se mantiene entre 25 y 30°: el éter clorídrico queda privado por medio de esta locion del ácido libre que arrastra siempre al salir del frasco de locion. Este producto que es gaseoso á la temperatura anterior, vá á parar á un frasco que se enfria con una mezcla de hielo y de sal, en el que se condensa: y se acaba de purificar rectificándole sobre cal ó magnesia.

§ 1026. Preparado asi el éter clorídrico es un líquido incoloro, de olor aromático, penetrante y ligeramente aliáceo. Segun M. Thenard su densidad cuando está líquido es 0,874 á +5 grados: la densidad de su vapor es igual á 2,219: hierve á +12° bajo la presion de la atmósfera y arde con una llama luminosa con bordes verdes. Una disolucion acuosa de potasa ó de sosa, no le altera sensiblemente; por el contrario, una disolucion alcoólica de estas bases le altera rápidamente, sobre todo si se hace intervenir el calor. Cuando está bien puro no obra sobre una disolucion acuosa de azoato de plata: lo mismo sucede en una disolucion alcoólica, aunque en este caso siendo solubles en alcool los dos productos están mezclados íntimamente. Si se pone en una campana una disolucion de azoato de plata y despues algunos gramos de éter clorídrico y se agita vivamente la mezcla, nada se produce; pero aproximando á la boca de la campana un cuerpo encendido se inflama prontamente el éter y si despues de haber cubierto la boca de la campana con su obturador, se agita fuertemente la mezcla, se forma inmediatamente un abundante precipitado de cloruro de plata. El cloro existe, pues, en estado latente en este producto lo mismo que el carbon en las materias orgánicas y se ha necesitado que se destruya el compuesto para dejarle á descubierto.

Haciendo pasar vapor de éter clorídrico por un tubo de porcelana calentado al rojo, se descompone en una mezcla de ácido clorídrico y gas oleificante.

El éter clorídrico es absorvido por muchos cloruros anhidros y especialmente por los percloruros de antimonio y de estaño, con los que forma líquidos, fumantes al aire y descomponibles por el agua.

El éter clorídrico disuelve el azufre, el fósforo, los aceites fijos y volátiles, las resinas y otras muchas sustancias de orígen orgánico.

El cloro obra vivamente sobre el éter clorídrico sobre todo á la luz solar: en este caso es la accion algunas veces tan enérgica que se inflama la materia y se obtiene un depósito de carbon. Por el contrario si se opera á la luz difusa (fig. 88.), la accion se produce con lentitud y al cabo de cierto tiempo puede hacerse intervenir la luz solar sin ningun inconveniente: en esta reaccion se forman cinco productos sucesivos que resultan de la sustitucion de 1, de 2, de 3, de 4 y de 5 moléculas de cloro por un número igual de moléculas de hidrógeno. Su composicion se espresa por las fórmulas:

C^4H^3Cl	4 vol de vapor.
$C^4H^4Cl^2$.	»
$C^4H^3Cl^3$.	»
$C^4H^2Cl^4$.	»
$C^4H\ Cl^5$.	»
$C^4\ Cl^6$.	»

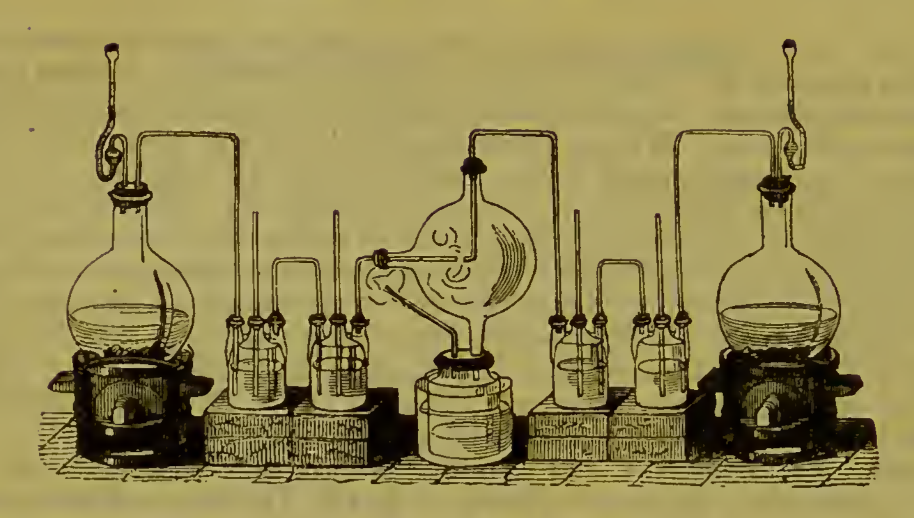


Figura 88.

que presentan de notable el tener el mismo agrupamiento mecánico que el éter clorídrico de que se derivan. No entraremos aquí en ningun detalle relativamente á las propiedades de estas diferentes sustancias: haremos solamente notar que el primer producto de la sustitucion ejercida en la molécula de éter clorídrico es isomérico con el licor de los Holandeses, y lo mismo sucede con respecto al segundo producto y el licor de los Holandeses monoclorado y por último que esta isomeria llega hasta el último termino que es un cloruro de carbono. Este producto final es el único idéntico en las dos séries; en cuanto á los demás no hay mas que isomeria; resultado que puede ponerse en evidencia por medio de una disolucion alcoólica de potasa que obra vivamente sobre el licor de los Holandeses y estos derivados, y no ejerce accion alguna sobre los productos derivados del éter clorídrico por sustitucion.

BROMURO DE ETILO (ÉTER BROMÍDRICO)

§ 1027. Este producto se obtiene como el éter clorídrico saturando el alcool de gas bromídrico y destilándole en baño de maría. Es preferible introducir en una retorta 20 partes de alcool del comercio y 1 de fósforo y echar gradualmente por la tubuladura de la retorta 8 partes de bromo.

Tambien se produce bromuro de fósforo que por su reaccion ulterior sobre el agua del alcool dá orígen á ácido fosforoso y ácido bromídrico. Este último reaccionando sobre el alcool á medida que se produce dá orígen á éter bromídrico que puede condensarse en un recipiente enfriado. Para privarle del alcool que arrastra siempre en proporcion mas ó menos notable se lava con agua que se alcaliza ligeramente; en seguida se pone en digestion sobre el cloruro de calcio y por último se destila.

El éter bromídrico perfectamente puro es un líquido incoloro, su olor y sabor tiene algo de penetrante y etéreo: su densidad es 1,43 y la de su vapor igual á 3,754—Hierve á +40°7

Haciendo pasar su vapor por un tubo de porcelana calentado al rojo, se descompone como el éter clorídrico en ácido bromídrico y en gas oleificante.

Arde difícilmente con una llama verde desprendiendo mucho ácido bromídrico. Su composicion se espresa por la fórmula

$$C^4H^5Br=4 \text{ vol. vap.}$$

YODURO DE ETILO (ÉTER YODÍDRICO).

§ 1028. Este compuesto se obtiene por un procedimiento enteramente semejante al que acabamos de describir para la preparacion del éter bromídrico, sustituyendo el yodo al bromo.

Para ello se introduce en una retorta de vidrio bitubulada, 250 gr. de alcool absoluto y 50 gr. de yodo: entonces se echa en el líquido un fragmento de fósforo atado al estremo de un alambre de platino. Cuando el líquido está decolorado, se saca el fósforo: se añade una nueva dósis de yodo y despues se sumerje en él de nuevo el fósforo como anteriormente, repitiendo este tratamiento cierto número de veces. Para saturar la proporcion de alcool anterior, es menester emplear 170 gr. de yodo y 50 de fósforo. Terminada la operacion, se procede á la destilacion y se recoje el producto en un recipiente enfriado: se lava con agua, se pone en digestion sobre cloruro de cálcio, se agita con mercurio y despues se destila.

§ 1029. Purificado así, el éter yodídrico es un líquido incoloro, neutro á los reactivos de color, de olor etéreo y penetrante; su densidad es de 1,975 á 0 grados; la densidad de su vapor es igual á 5,47: arde difícilmente, esparciendo abundantes vapores de yodo y toma color rápidamente por su esposicion al aire; sobretodo bajo la influencia de la luz solar.

Calentado con agua á 150° en un tubo cerrado á la lámpara, se transforma en éter y en ácido yodídrico, lo cual espresa la ecuacion

$$2(C^4H^5I)+2HO=C^8H^{10}O^2+2HI.$$

Su vapor, como el de los éteres anteriores, se descompone al rojo oscuro: aqui los productos son diferentes y se obtiene gas oleificante, etileno yodado é hidrógeno libre.

El cloro le ataca con mucha facilidad: se deposita yodo y se obtiene éter clorídrico. La potasa en disolucion acuosa no obra sobre él de una manera inmediata: en disolucion alcoólica, por el contrario, le ataca con mucha rapidez.

El óxido de plata le ataca prontamente á la temperatura de la ebulicion: en presencia del agua se convierte este producto en alcool y en yoduro de plata.

El amoniaco, sobre todo, en disolucion alcoólica le ataca con auxilio del calor, produciendo bases que no se diferencian mas que por la sustitucion del etilo al hidrógeno: más tarde daremos detalles sobre el modo de formacion y las propiedades de estos curiosos productos.

La accion de los metales, y especialmente la del cinc, sobre el éter yodídrico es de las mas notables. En efecto, cuando se calienta á 150° en baño de aceite, en un tubo cerrado á la lámpara, una mezcla de éter yodídrico bien seco y de cinc en polvo, se producen cristales de yoduro de cinc, se forma un gas y además se obtiene un líquido dotado de gran movilidad, que á la vez contiene carbono, hidrógeno y cinc. El gas que se desprende al romper la punta adelgazada del tubo, es una mezcla de etilo y de gas oleificante. La formacion de estos diferentes productos puede esplicarse por medio de las ecuaciones siguientes:

$$C^4H^5I+2Zn=C^4H^5Zn+ZnI$$

$$2C^4H^5I+2Zn=2ZnI+C^8H^{10}$$

$$2C^4H^5I+2Zn=2ZnI+C^4H^6+C^4H^4$$

Añadiendo á la mezcla anterior una pequeña cantidad de agua, no se ob-

tiene mas que hidruro de etilo y oxiyoduro de cinc. La reaccion se espresa por medio de la ecuacion

$$2C^4H^5I+2HO+4Zn=2(C^4H^6)+2(ZnI,ZnO)$$

Reemplazando el agua por alcool absoluto, se obtiene hidruro de etilo, éter y oxiyoduro de cinc.

$$2C^4H^5I+2C^4H^6O^2+4Zn=2C^4H^6+C^8H^{10}O^2+2(ZnI,ZnO)$$

El estaño á una temperatura de 160 á 180° ataca rápidamente al éter yodídrico, obteniéndose un líquido amarillento que se cuaja por enfriamiento en una masa formada de largas agujas blancas. Este producto contiene á la vez carbon, hidrógeno, estaño y yodo. Rompiendo la punta adelgazada del tubo no se desprende vestigio alguno de gas. La reaccion muy sencilla se espresa por medio de la ecuacion

$$C^4H^5I+2Sn=SnI+C^4H^5SnI.$$

Es el yoduro de un compuesto ternario que funciona como un radical á que se dá el nombre de *estanetilo.*

El plomo, el arsénico, el fósforo y el antimonio atacan vivamente al éter yodídrico; bajo la influencia de una temperatura de 160 á 180° dan orígen á productos, sobre cuyo estudio insistiremos mas adelante.

El éter yodídrico precipita inmediatamente una disolucion alcoólica de azoato de plata. Este éter tiene la propiedad de descomponer todas las sales de plata en estado seco, lo que produce un método de eterificacion precioso, que podrá aplicarse con ventaja á la preparacion de un cierto número de éteres difíciles de obtener por los procedimientos comunes.

La composicion del éter yodídrico se representa por la fórmula

$$C^4H^5I=4 \text{ vol. vap.}$$

CIANURO DE ETILO (ÉTER CIANÍDRICO).

§ 1030. Destilando en una retorta de vidrio una mezcla de cianuro de potasio y de sulfovinato de potasa bien seco, se obtiene un líquido que purificado por digestion sobre cloruro de cálcio y por destilacion con óxido rojo de mercurio, es incoloro, dotado de gran movilidad y de un olor á la vez aliáceo y etéreo. Su densidad es 0,871. Hierve á 82°. Una disolucion concentrada de potasa le ataca rápidamente á la temperatura de la ebulicion, se desprende amoniaco y se obtiene propionato de potasa, como lo demuestra la ecuacion siguiente:

$$\underbrace{C^4H^5,C^2Az}_{\text{Eter cianídrico.}}+KO+3HO=AzH^3+\underbrace{C^6H^5O^3,KO}_{\text{Prop. de potasa.}}$$

La composicion del éter cianídrico se espresa por la fórmula

$$C^4H^5,C^2Az=4 \text{ vol. vap.}$$

Echando éter cianídrico sobre potasio, este producto se descompone, deja desprender gases, en cuyo número se encuentra el metilo y dá una pequeña cantidad de una combinacion isomérica dotada de propiedades básicas, á la que se dá el nombre de *cianetina* y cuyo equivalente espresado por la fórmula

$$C^{18}A^{15}Az^3$$

demuestra que este producto no es mas que éter cianídrico, cuya molécula se ha triplicado, resultado que presentan con mucha frecuencia las combinaciones ciánicas.

SULFURO DE ETILO (ÉTER SULFÍDRICO).

§ 1031. Este compuesto se prepara con mucha facilidad, haciendo llegar éter clorídrico hasta que se sature completamente una disolucion alcoólica de monosulfuro de potasio, poniendo en digestion las materias por espacio de 24 horas y destilándolas en seguida La insolubilidad del cloruro de potasio en el

alcool, determina una doble descomposicion, bajo cuya influencia se reemplazan el cloro y el azufre, de modo que se obtienen á la vez cloruro de potasio y éter sulfídrico, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$C^4H^5Cl+KS=KCl+C^4H^5S.$$

Tambien puede obtenerse este producto sometiendo á la destilacion una mezcla de sulfuro de potasio y de sulfovinato de barita desecado.

Es un líquido incoloro, dotado de gran movilidad, de olor aliáceo muy penetrante y de los mas desagradables. Su densidad es 0,825. A 20° la densidad de su vapor es igual á 3,1: hierve á 90°. El cloro le ataca vivamente y dá orígen á productos de sustitucion correspondientes á los que produce su análogo el éter comun C^4H^5O cuando se pone en presencia de este agente.

Su composicion se espresa por la fórmula

$$C^8H^{10}S^2=4 \text{ vol. vap.}$$

SULFIDRATO DE SULFURO DE ÉTILO Ó MERCAPTAN ETÍLICO.

§ 1052. Si en la esperiencia anterior se reemplaza el monosulfuro de potasio por el sulfidrato de sulfuro, en vez de obtener, como antes, éter sulfídrico, se obtiene una combinacion definida de este éter con el ácido sulfídrico, á la que se dá el nombre de *mercaptan* derivado de dos palabras latinas *mercurium captans*, en razon de la manera enérgica con que obra sobre el óxido rojo de mercurio.

Cuando está puro es un líquido incoloro, muy claro, de olor muy fétido, semejante al de las cebollas. Su densidad cuando está líquido, es 0,835. A 20° la densidad de su vapor es igual á 2,11: hierve á 63°. Una temperatura baja le solidifica. Es muy poco soluble en agua y se disuelve fácilmente en alcool y éter: disuelve el azufre, el fósforo, el yodo y un gran número de sustancias orgánicas. El potasio y el sodio obran vivamente sobre él, especialmente con auxilio del calor, y desprenden 1 equivalente de hidrógeno, al que se sustituyen. La reaccion, análoga á la que producen estos metales con el alcool absoluto, puede espresarse por medio de la ecuacion

$$C^4H^6S^2+K=H+C^4H^5KS^2.$$

El ácido azótico de concentracion media le ataca enérgicamente, se desprenden en abundancia vapores rutilantes, y se obtiene un líquido rojo, pesado, de olor fétido: continuando la accion de este aceite desaparece á su vez y se obtiene un líquido fuertemente ácido, que retiene en disolucion un ácido particular designado con el nombre de *ácido etilsulfuroso*.

Los óxidos metálicos de las últimas secciones obran vivamente sobre el mercaptan: una porcion del hidrógeno se apodera del oxígeno del óxido para formar agua, mientras que el metal que queda en libertad ocupa el lugar del hidrógeno desprendido para dar orígen á compuestos designados con el nombre de *mercaptidos*.

Estos compuestos cristalizan muy bien generalmente: sobre todo el mercaptido de mercurio que se presenta en forma de hermosas escamas blancas de aspecto nacarado.

La composicion del mercaptan se espresa por la fórmula

$$C^4H^6S^2=C^4H^5S,HS=4 \text{ vol vap.}$$

la de los mercaptidos, por la fórmula

$$C^4H^5MS^2=C^4H^5S,MS.$$

Comparando la fórmula del mercaptan y la de los mercaptidos, con la del alcool y de los etilatos, se vé que estos cuerpos no se diferencian mas que en que el oxígeno se halla reemplazado en ellos por una cantidad de azufre equivalente. El mercaptan no es, pues, mas que alcool sulfurado, y los mercaptidos etilatos sulfurados.

BISULFURO DE ETILO.

§ 1033. Destilando una mezcla de bisulfuro de potasio y de sulfovinato de potasa, se obtiene un líquido amarillento dotado de un olor escesivamente fétido, insoluble en agua, que se purifica por medio de repetidas lociones, poniéndole en digestion sobre cloruro de cálcio y rectificándole moderadamente.

De este modo se obtiene un líquido incoloro, de olor aliáceo, muy desagradable y muy persistente. Aunque es insoluble en agua, este producto se disuelve en abundancía en alcool y éter.

Su densidad en estado líquido es sensiblemente la misma que la del agua; la de su vapor es igual á 4,27. Hierve á 151°. El ácido azótico medianamente concentrado, ejerce sobre él la misma accion que el mercaptan. La composicion del bisulfuro de etilo se espresa por la fórmula

$$C^4H^5S^2 = 2 \text{ vol.}$$

SELENIURO DE ETILO (ÉTER SELENÍDRICO).

§ 1034. Destilando una mezcla de seleniuro de potasio y de sulfovinato de potasa, pasa con los vapores de agua un aceite claro de color amarillo bajo, de olor escesivamente desagradable, que se purifica por medio de lociones en agua, poniéndole en digestion sobre cloruro de cálcio y rectificándole.

Cuando está puro el seleniuro de etilo, se conduce como un verdadero metal á que se dá el nombre de *selenetilo*: con efecto, este radical se une directamente con el cloro, el bromo y el yodo, con los cuales forma aceites pesados que se conducen exactamente como los cloruros, bromuros y yoduros metálicos.

Tratando en caliente el seleniuro de etilo por ácido azótico de concentracion media, desaparece con desprendimiento de bióxido de azoe: por evaporacion se separa una materia cristalizada resultante de la combinacion de 1 molécula de ácido azótico y 1 de óxido de selenetilo. La composicion del selenetilo se representa por la fórmula

$$C^8H^{10}Se^2 = 4 \text{ vol.}$$

Los compuestos anteriores se representan por las fórmulas

$$C^8H^{10}Se^2Cl^2$$
$$C^8H^{10}Se^2Br^2$$
$$C^8H^{10}Se^2I^2$$
$$C^8H^{10}Se^2,O^2,2AzO^5,HO.$$

TELURURO DE ETILO (ÉTER TELURÍDRICO).

§ 1035. Este compuesto se obtiene destilando una mezcla de telururo de potasio y de sulfovinato de potasa: bien pronto se ven aparecer vapores amarillos que se condensan en el recipiente en forma de un aceite pesado que se purifica por un método análogo al que hemos descrito respecto del seleniuro de etilo.

El telururo de etilo se conduce lo mismo que este último, como un verdadero radical, á que se dá el nombre de *teluretilo*: es un aceite amarillo rojizo más pesado que el agua, de olor nauseabundo, muy fuerte y persistente. Hierve á los 100°; se inflama aproximándole un cuerpo encendido y arde con llama blanca, esparciendo abundantes vapores de ácido teluroso. Se altera prontamente espuesto al aire.

Abandonada al contacto del aire una disolucion alcoólica de teluretilo, absorve rápidamente el oxígeno, convirtiéndose en óxido de teluretilo. Es una masa pegajosa, dificilmente cristalizable, que se descompone cuando se concentra, desprendiendo teluretilo. Los cuerpos ávidos de oxígeno, tales como el ácido

sulfuroso, reducen fácilmente el óxido de teluretilo y dejan en libertad el radical.

Nos contentaremos con indicar aquí las fórmulas de los principales compuestos que forma el teluretilo. Tendremos

Teluretilo (radical).	$C^8H^{10}Te^2$
Oxido de teluretilo.	$C^8H^{10}Te^2,O^2,$
Sulfuro de teluretilo	$C^8H^{10}Te^2,S^2,$
Fluoruro de teluretilo.	$C^8H^{10}Te^2,Fl^2,$
Cloruro de teluretilo	$C^8H^{10}Te^2,Cl^2,$
Oxicloruro de teluretilo.	$C^8H^{10}Te^2,Cl^2,C^8H^{10}Te^2,O^2$
Bromuro de teluretilo.	$C^8H^{10}Te^2,Br^3,$
Oxibromuro de teluretilo.	$C^8H^{10}Te^2,Br^2,C^8H^{10}Te^2,O^2$
Yoduro de teluretilo	$C^8H^{10}Te^2,I^2$
Oxiyoduro de teluretilo.	$C^8H^{10}Te^2,I^2,C^8H^{10}Te^2,O^2$
Sulfato de teluretilo.	$C^8H^{10}Te^2,O^2,SO^3,HO$
Oxalato de teluretilo.	$C^8H^{10}Te^2,O^3,C^2O^3,HO$

CINCURO DE ETILO.

§ 1036. Al tratar del éter yodídrico (§ 1029) hemos dicho que obrando el cinc sobre este producto, daba orígen á gases, á un líquido volátil y á yoduro de cinc. Este líquido, dotado de propiedades muy notables, y cuyo descubrimiento se debe á M. Frankland, puede obtenerse fácilmente en gran proporcion introduciendo el éter yodídrico y el yoduro de etilo en un vaso cilíndrico de hierro forjado de paredes muy gruesas.

Calentado el aparato por quince ó diez y ocho horas á una temperatura de 120 á 130°, la accion es completa y no quedan entonces mas que vestigios de yoduro de etilo sin atacar.

En la boca del aparato hay un reborde cuya superficie superior está perfectamente plana, el borde interno de esta superficie lijeramente socavada presenta una depresion anular. Sobre este reborde se ajusta la tapa, que tiene dos aberturas; á una de ellas se adapta un tubo de fundicion cerrado por la parte inferior y destinado á recibir el mercurio para sumerjir un termómetro; la otra guarnecida de laton sirve para recibir una válvula. El reborde del cilindro y su tapa, están agujereados en cuatro sitios, y se adaptan uno á otro por medio de cuatro clavijas que entran á rosca. La presion de estas roscas se ejerce sobre un círculo de plomo que se ajusta en la depresion circular del reborde, lo cual hace que quede herméticamente cerrado. Para usar este digestor, se llena de agua, en la que se sumerjen los tubos que contengan la mezcla de cinc y de yoduro de etilo. Cuando se eleva la temperatura, los tubos quedan sometidos, no solo á la presion que desarrolla la tension de los líquidos que contienen, sino tambien á la del vapor esterior que se ejerce en sentido contrario; lo que les coloca en las mas favorables condiciones de resistencia.

Se destila entonces el resultado de esta accion en una retorta por medio de una corriente de ácido carbónico: el líquido empieza á hervir á 60°, pero el termómetro se eleva gradualmente hasta 118. Llegado á este término se fija completamente y pasa todo el cinc etilo.

Es un líquido incoloro, dotado de gran movilidad, muy refringente, que hierve á 118° y la densidad de su vapor es 4,259. En contacto del oxígeno ó del aire, se inflama instantáneamente y arde con una hermosa llama azul con bordes de color verde esparciendo espesos humos blancos.

Cuando se ha verificado con lentitud la oxidacion del cinc-etilo, se obtienen diferentes productos, en cuyo número hallamos óxido de cinc hidratado, etilato de cinc y acetato de esta misma base, produciéndose además agua, alcool é hidruro de etilo.

El yodo y el bromo obran enérgicamente sobre el cinc-etilo, produciendo bromuro y yoduro de cinc al mismo tiempo que bromuro y yoduro de etilo.

El azufre desaparece poco á poco, cuando se calienta con el cinc-etilo se obtiene sulfuro de cinc y sulfuro de etilo, pero el producto principal de esta reaccion es el mercaptido de cinc.

La accion del agua sobre el cinc etilo es de las mas marcadas, le descompone instantáneamente como el potasio, formándose óxido de cinc ó hidruro de etilo.

La composicion del cinc-etilo se representa por la fórmula

$$C^4H^5Zn.$$

Sustituyendo al yodo diferentes metales en el éter yodídrico, se obtienen compuestos que funcionan como los metales simples. A M. Frankland se debe toda la gloria de este notable descubrimiento.

CARBONATO DE ETILO (ÉTER CARBÓNICO).

§ 1037. Este éter descubierto por M. Ettling se obtiene haciendo obrar el potasio ó el sódio sobre éter oxálico, bajo la influencia del calor. Al mismo tiempo que este éter carbónico y mientras dura la destilacion, se desprende óxido de carbono. El resíduo de la operacion es oxalato de potasa. Para preparar este producto se introduce el éter oxálico en una retorta tubulada á la que se adapta un recipiente; se calienta ligeramente el éter oxálico á la lámpara, ó por medio de algunas áscuas, despues se echan sucesivamente glóbulos de potasio ó de sódio hasta que no desprendan mas gas; cuando se ha llegado á este término se calienta mas fuertemente para destilar el producto que se viene á condensar en el recipiente: se lava con agua, se pone en digestion sobre cloruro de cálcio, y en seguida se destila.

Preparado así, el éter carbónico es un líquido incoloro, dotado de gran movilidad, de olor suave y aromático. Su densidad es 0,965 y la de su vapor 4,1. Hierve á 126°. Una disolucion acuosa ó alcoólica de potasa, solo le altera débilmente en frio: en caliente la descomposicion es rápida. Se obtiene un carbonato y se desprende alcool. Una disolucion acuosa de amoniaco, ataca rápidamente el éter carbónico, el alcool se regenera y si se somete el líquido á la evaporacion, bien pronto se separa una hermosa materia cristalizada facilmente soluble en alcoöl y éter, á que se dá el nombre de *uretano* y que no es mas que *éter carboámico*. La composicion de este producto se espresa por la fórmula

$$C^6H^7AzO^4 = C^2H^2AzO^3,C^4H^5O.$$

La formacion del éter carboámico, se espresa por la ecuacion

$$2(CO^2,C^4H^5O) + AzH^3 = C^4H^6O^2 + C^6H^7AzO^4$$

El cloro obra sobre el éter carbónico del mismo modo que sobre el éter oxálico. A la luz difusa quita solo dos moléculas de hidrógeno y dá orígen á éter carbónico clorado. A la luz solar el cloro quita la totalidad del hidrógeno y produce éter carbónico perclorado.

La composicion del éter carbónico se representa por la fórmula

$$C^5H^5O^4 = CO^2,C^4H^5O = 2 \text{ vol. vap.}$$

AZOITO DE ETILO (ÉTER AZOOSO).

§ 1038. Este compuesto descubierto por Kunckel en 1681, se forma por la accion del ácido azooso ó del ácido azótico sobre el alcool.

El mejor procedimiento para obtenerle consiste en hacer pasar una corriente de gas nitroso por alcool del comercio, condensando el producto en un reci-

piente enfriado convenientemente. Se agita este producto con su volúmen de agua, y despues de decantarle se rectifica sobre cloruro de cálcio.

Cuando está puro es un líquido amarillo bajo, de o'or de camuesa muy agradable y enteramente característico. Su densida d es de 0,947 á 15°; la de su vapor es igual á 2,627. Hierve á 17°. Produce un frio considerable por su evaporacion, aunque cuando se echa sobre agua y se sopla ligeramente encima, se solidifica al momento. Exige cerca de 50 partes de agua para disolverse. Se disuelve en todas proporciones en el espíritu de madera, el alcool y el éter.

El éter azooso se descompone espontáneamente á la larga; esta descomposicion es rápida en presencia del agua, y en esta circunstancia se forma una gran cantidad de ácido málico.

Haciendo pasar éter azooso por un tubo de porcelana calentado al rojo, se descompone produciendo agua, carbonato y cianidrato de amoniaco; una materia oleosa y gas que consiste en azoe, bióxido de azoe, óxido de carbono é hidrógeno carbonado y además se deposita una pequeña cantidad de carbon.

Segun M. Kuhlmann, estos vapores calentados á 400° en presencia de la esponja de platino dan bióxido de azoe. A una temperatura mas elevada se obtiene gas de los pantanos, óxido de carbono, ácido cianídrico, amoniaco y carbon.

El sulfidrato de amoniaco le descompone enérgicamente: se produce agua, amoniaco y alcool y se deposita azufre. La reaccion se esplica por medio de la ecuacion

$$(AzO^3,C^4A^5O)+6SH=C^4H^6O^2+2HO+AzH^3+6S.$$

La composicion del éter azooso se representa por la fórmula

$$AzO^3,C^4H^5O.$$

NITRATO DE ETILO (ÉTER NÍTRICO).

§ 1039. Este compuesto se obtiene sometiendo á la accion de un calor suave una mezcla de 1 volúmen de ácido azótico concentrado y dos volúmenes de alcool, á los que se añade una pequeña cantidad de azoato de urea, para evitar que se produzcan vapores nitrosos. El producto destilado se purifica lavándole con una disolucion ligeramente alcalina, poniéndole en digestion sobre cloruro de cálcio y rectificándole en seguida.

El nitrato de etilo tiene un olor suave y agradable; su sabor es fuertemente azucarado, con un dejo amargo: su densidad es de 1,112 á 17 grados. Hierve á 85°; su vapor arde con una llama blanca. Calentándole á una temperatura algo superior á su punto de ebulicion, detona con violencia.

Una disolucion acuosa de potasa, aunque sea concentrada, no ejerce accion ninguna sobre el azoato de etilo: por el contrario, una disolucion alcoólica le altera rápidamente, separándose bien pronto cristales de nitro.

Cuando se disuelve en alcool amoniacal y se dirige al líquido una corriente de ácido sulfídrico calentándole ligeramente: se deposita azufre y se obtiene amoniaco y mercaptan, como lo espresa la ecuacion siguiente

$$C^4H^5AzO^6+10SH=8S+6HO+AzH^3+C^4H^6O^2$$

CIANATO DE ETILO (ÉTER CIANICO).

§ 1040. Este compuesto se obtiene destilando en baño de aceite una mezcla íntima de 2 partes de sulfovinato de potasa y 1 de cianato, desecadas cuidadosamente.

A la temperatura de cerca de 180° ambas sales comienzan á reaccionar, en-

tran en fusion y producen vapores blancos que se desprenden tumultuosamente y que pueden condensarse en recipientes bien frios.

Para que salga bien la operacion, se necesita emplear el cianato de potasa inmediatamente despues de su preparacion.

Cuando nada pasa al recipiente se introduce el líquido destilado en una retorta; despues se rectifica suspendiendo la operacion cuando un termómetro sumerjido en el líquido marque cerca de 100°. El residuo de la retorta se cuaja formando una masa por enfriamiento, y es éter cianúrico. Para obtener el éter ciánico perfectamente puro es necesario rectificarle por segunda vez y no recojer mas que lo que pase á 60°.

Cuando está puro es un líquido incoloro y dotado de gran movilidad. Su densidad es 0,898. La densidad de su vapor es igual á 2,475: hierve á 60°. Sus vapores son sumamente irritantes: aun diluidos en una gran cantidad de aire, escitan el lagrimeo en sumo grado y producen una tos violenta acompañada de un verdadero acceso de sofocacion.

El amoniaco acuoso disuelve instantáneamente el éter ciánico con desprendimiento de calor. La reaccion es análoga á la que produce está base con el ácido ciánico. En vez de urea se produce etilurea en esta circunstancia.

La reaccion se esplica por medio de la ecuacion

$$\underbrace{C^2AzO,C^4H^5O}_{\text{Eter ciánico.}}+AzH^3=\underbrace{C^6H^8Az^2O^2}_{\text{Etilurea.}}$$

En contacto del agua, el éter ciánico se fracciona instantáneamente, produciéndose un abundante desprendimiento de ácido carbónico y se obtiene dietilurea que queda en disolucion en el líquido. La reaccion se esplica por medio de la ecuacion

$$\underbrace{2(C^6H^5AzO^2)}_{\text{Eter ciánico.}}+2HO=\underbrace{C^{10}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Dietilurea.}}+2CO^2$$

Esponiendo al calor del baño de maria una mezcla de volúmenes sensiblemente iguales de éter ciánico y de alcool absoluto contenida en un tubo cerrado á la lámpara, no tardan ambos líquidos en reaccionar. En este contacto se forma un líquido que hierve á cerca de 175°; dotado de olor aromático análogo al del éter carbónico. La composicion de este producto se representa por la fórmula

$$C^{10}H^{11}AzO^4=C^4\left\{\begin{matrix}H^6\\H^4C^5\end{matrix}\right\}AzO^4$$

que es etiluretana, que no difiere de la uretana sino en hallarse reemplazado en ella un equivalente de hidrógeno por otro de etilo.

El éter comun obra muy dificilmente sobre el éter ciánico, formándose una pequeña cantidad de un producto representado por la fórmula

$$C^{14}H^{15}AzO^4=C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}AzO^4$$

que seria la *dietiluretana.*

Las disoluciones alcalinas ejercen sobre el éter ciánico una accion muy notable que puede compararse á la de estos álcalis sobre el ácido ciánico; mientras que con este último se obtiene un carbonato y amoniaco, con el éter ciánico se obtiene un carbonato y etiliaco, compuesto que no difiere del amoniaco mas que en que 1 equivalente de hidrógeno de él se halla reemplazado por otro de carburo de hidrógeno C^4H^5. Esto es lo que espresan por otra parte, las dos ecuaciones siguientes:

$$\underbrace{C^2HAzO^2}_{\text{Ac. ciánico.}}+2(KO,HO)=2(CO^2,KO)+\underbrace{AzH^3}_{\text{Amon.}}$$

$$\underbrace{C^4H^5AzO^3}_{\text{Eter ciánico.}}+2(KO,HO)=2(CO^2,KO)+\underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Etiliaco.}}$$

La composicion del éter ciánico se espresa por la fórmula

$$C^6H^5AzO^2=C^2AzO,C^4H^5O.$$

CIANURATO DE ETILO (ETER CIANÚRICO.)

§. 1041. Hemos visto anteriormente que el residuo de la preparacion del éter ciánico, se cuaja por enfriamiento en una masa cristalina: este producto es el éter cianúrico bruto. Redisolviendo estos cristales en alcool hirviendo y repitiendo las cristalizaciones, se obtiene un producto perfectamente puro.

El éter cianúrico se presenta en forma de prismas incoloros que algunas veces son muy voluminosos; se funde á 95° y hierve á 253: esperfectamente neutro. El alcool le disuelve fácilmente , sobre todo cuando está concentrado. El amoniaco no tiene accion alguna sobre él. Una disolucion muy concentrada de potasa le fracciona en carbonato y etiliaco.

La composicion del éter cianúrico se representa por la fórmula

$$C^{18}H^{15}Az^3O^6=C^6Az^3O^3,3C^4H^5O.$$

Como se vé, existen entre el éter ciánico y el cianúrico las mismas relaciones que entre el ácido ciánico y el cianúrico, siendo la molécula del segundo triple de la del primero.

SULFITO DE ETILO (ÉTER SULFUROSO).

§ 1042. Este compuesto se forma por la reaccion del protocloruro de azufre sobre el alcool absoluto: hasta ahora no se ha podido obtener directamente haciendo reaccionar el ácido sulfuroso sobre el alcool.

Este éter es líquido, incoloro, muy claro: su olor se parece al de la menta: hierve á 160°. Su densidad es 1,106 á cero grados. Arde con una llama azulada, el aire húmedo le descompone. La accion del cloro sobre el éter sulfuroso es muy viva: se obtienen cristales de sesquicloruro de carbono, al mismo tiempo que se forma una mezcla de ácido clorosulfúrico y de aldehida perclorada. La composicion de este producto se representa por la fórmula

$$SO^2,C^4H^5O.$$

SULFATO DE ETILO (ÉTER SULFÚRICO).

§ 1043. Este compuesto se obtiene, segun M. Wetherill, haciendo obrar el ácido sulfúrico anhidro sobre el éter comun.

Es un líquido incoloro, de consistencia oleoginosa, de sabor ácre y urente, de olor análogo al de la menta y de la densidad de 1,120. Se descompone entre 130 y 140 grados, produciendo gas sulfuroso, alcool y gas oleificante.

El agua le descompone dando un líquido fuertemente ácido que consiste en una mezcla de ácido metiónico, ácido isetiónico y ácido sulfovínico.

La composicion del éter sulfúrico se espresa por la fórmula

$$SO^3,C^4H^5O.$$

FOSFATOS DE ETILO.

§ 1044. Calentando alcool con ácido fosfórico siruposo, se produce un ácido vínico, susceptible de formar con las bases compuestos cristalizables. Se le designa con el nombre de *ácido fosfovínico.*

Se obtiene tambien este producto agitando el ácido fosfórico siruposo con éter rectificado.

Es un líquido incoloro, denso, de sabor muy ácido, soluble en todas proporciones en el alcool y en el agua.

Es un producto muy estable: asi es que su soluto puede calentarse hasta la ebulicion sin descomponerse.

Su composicion se espresa por la fórmula

$$C^4H^7PhO^8 = PhO^5 \begin{cases} C^4H^5O \\ HO \\ HO \end{cases}$$

Si reemplazamos el ácido fosfórico siruposo por el anhidro, se obtiene el ácido dietilfosfórico, cuya composicion se representa por

$$C^8H^{11}PhO^8 = PhO^5 \begin{cases} C^4H^5O \\ C^4H^5O \\ HO \end{cases}$$

Calentando á 190° el dietilfosfato de potasa, destila un aceite incoloro, de sabor nauseabundo, neutro á la accion de los reactivos de color y que hierve hácia los 110°. Este producto es el éter fosfórico neutro ó sea el fosfato trietílico.

Su composicion se espresa por la fórmula

$$C^{12}H^{15}PhO^8 = PhO^5 \begin{cases} C^4H^5O \\ C^4H^5O \\ C^4H^5O \end{cases}$$

BORATOS DE ETILO (ÉTERES BÓRICOS).

§ 1045. Existen muchas combinaciones de ácido bórico y de éter. Una de ellas corresponde al ácido bórico cristalizado

$$BoO^3,3HO.$$

Otra es un biborato correspondiente al hidrato

$$2BoO^3,HO.$$

La primera se obtiene haciendo pasar una corriente de cloruro de boro por alcool anhidro; el gas es absorvido con rapidez, calentándose sobremanera el líquido, que no tarda en separarse en dos capas. La superior es éter bórico impuro, la otra es una disolucion de ácido clorídrico en alcool. Rectificándolo con cuidado se obtiene el éter bórico puro.

Es un líquido incoloro y dotado de gran movilidad, de olor agradable: su sabor es cálido y amargo: su densidad 0,885, la de su vapor 5,14: hierve á 119°.

El agua le disuelve con facilidad descomponiéndole prontamente en alcool y en ácido bórico. El alcool y el éter le disuelven en todas proporciones.

La composicion de este éter se representa por la fórmula

$$BoO^3,3C^4H^5O.$$

Cuando se mezclan pesos iguales de alcool anhidro y de ácido bórico fundido finamente pulverizado, se desprende á poco tiempo gran cantidad de calor. Si despues de separar el esceso de alcool por destilacion bien conducida, se trata el resíduo por éter anhidro y se calienta gradualmente hasta los 200° la disolucion etérea decantada, se obtiene por último resultado un resíduo viscoso que se solidifica por enfriamiento. Este producto dotado de un lijero olor etéreo y sabor mordicante, se descompone cuando se destila produciendo vapores acuosos y alcoólicos, gas oleificante puro y ácido bórico fundido sin sedimento carbonoso. De modo que este éter puede utilizarse con ventaja para preparar el gas oleificante perfectamente puro.

La composicion se representa por la fórmula

$$2BoO^3,C^4H^5O$$

y corresponde, segun se vé, á la del borax anhidro

$$2BoO^3,NaO.$$

SILICATOS DE ETILO (ÉTERES SILÍCICOS).

§ 1046. El ácido silícico dá orígen á diversos éteres, que se obtienen por la accion recíproca del cloruro de silicio y del alcool absoluto.

Cuando se echa poco á poco alcool absoluto en cloruro de silicio, se manifiesta una accion enérgica, acompañada de abundante desprendimiento de gas clorídrico con descenso de temperatura.

Si el peso del alcool añadido es poco mas ó menos igual al del cloruro de silicio, se eleva la temperatura. Si esta mezcla se pone en una retorta de vidrio adaptando á su cuello un termómetro, y se calienta lijeramente, se desprende al momento ácido clorídrico en abundancia y se observa que casi todo el líquido destila entre los 160° y los 180°. Mediante una nueva destilacion resulta un producto perfectamente puro, que hierve á 166°.

Este producto es un líquido incoloro y trasparente, de olor etéreo y sabor fuerte, piperáceo. Su densidad es 0,933 á mas de 20°. El agua le descompone en alcool y ácido silícico.

El éter silícico espuesto á la accion del aire húmedo acaba por trasformarse en una masa sólida, trasparente, blanda al principio, pero que al cabo de cierto tiempo se endurece lo bastante para rayar el vidrio. Es un hidrato de ácido silícico.

La composicion del éter silícico obtenido por el método anterior, se espresa por la fórmula

$$SiO^3,3C^4H^5O.$$

Si en la preparacion antecedente reemplazamos el alcool absoluto con el del comercio, resulta un líquido incoloro de la densidad de 1,079, de olor y sabor débiles, que hierve á 350° y se descompone con mucha lentitud en contacto del agua. Es tambien un éter silícico que contiene sílice y éter en proporciones diferentes del anterior: su composicion se espresa por la fórmula

$$2SiO^3,3C^4H^5O.$$

Añadiendo una corta cantidad de alcool acuoso al éter precedente, y destilando la mezcla, se obtiene un producto viscoso que se solidifica totalmente por enfriamiento, convirtiéndose en una masa trasparente, de color ambarino. Este producto constituye un nuevo éter silícico, cuya composicion se representa por la fórmula

$$4SiO^3,3C^4H^5O.$$

Este éter es inalterable al aire: se ablanda muy lijeramente á 100°. Se descompone mediante una temperatura elevada, en sílice y en éter sesquibásico que destila.

FORMIATO DE ETILO (ÉTER FÓRMICO).

§ 1047. Este compuesto, descubierto en 1777 por Afzelius, se obtiene destilando una mezcla de 7 partes de formiato de sosa desecado, 10 de ácido sulfúrico del comercio y 9 de alcool de 90°. El producto que se condensa en el recipiente, se agita con agua destilada y se rectifica sobre cloruro de cálcio.

Este éter se forma en gran cantidad en la preparacion del fulminato de mercurio.

El éter fórmico es un líquido incoloro, de gran movilidad, olor etéreo, suave y penetrante. Su densidad es 0,915 á 18°: hierve á cerca de 54°. El agua disuelve el décimo de su peso: el alcool y el éter le disuelven en todas proporciones. Los álcalis le descomponen lo mismo que al éter acético, regenerando el alcool y el ácido fórmico.

El cloro obra sobre este compuesto como sobre el éter acético y dá una série de productos derivados por sustitucion.

La composicion del éter fórmico se espresa por la fórmula

$$C^6H^6O^4=C^2HO^3,C^4H^5O=4 \text{ vol. vap.}$$

En la próxima leccion veremos que esta es la composicion del acetato de metilo: estos dos cuerpos encierran, en efecto, los mismos elementos unidos en las mismas proporciones: presentan además el mismo agrupamiento mecánico.

Su punto de ebulicion es casi idéntico, lo mismo que su densidad: sin embargo, ofrecen enormes diferencias que nos revelan la accion de los álcalis transformándose el **1.°** bajo la influencia de estos, en ácido fórmico y alcool, al paso que el 2.° lo verifica en ácido acético y en espíritu de madera. Es uno de los mas curiosos ejemplos de isomeria que conocemos, y que nos prueba del modo mas incontrastable la influencia que el agrupamiento de las moléculas ejerce en las propiedades de los cuerpos.

ACETATO DE ETILO (ÉTER ACÉTICO).

§ 1048. Este éter, descubierto en 1759 por el conde de Lauraguais, se obtiene destilando una mezcla de 6 partes de alcool muy concentrado, 4 de ácido acético cristalizable y 1 de ácido sulfúrico. Se introduce esta mezcla en una retorta, á cuyo cuello se adapta un recipiente bitubulado, que se mantiene frio mediante afusiones de agua. Luego que ha pasado al recipiente una cantidad de líquido sensiblemente igual á la del alcool empleado, se suspende la operacion: se lava el éter con agua para quitarle el alcool que arrastra siempre en gran cantidad, se digiere en seguida sobre cloruro de cálcio y despues se rectifica.

En esta preparacion se puede reemplazar el ácido acético libre por un acetato. Para ello se introducen en una retorta 100 partes de acetato de sosa, 15 de ácido sulfúrico y 6 de alcool de 90° cent. El producto destilado se mezcla con cal, la cual satura el ácido libre; y despues se rectifica en baño de maría sobre cloruro de cálcio.

El éter acético es un líquido incoloro, de olor suave y etéreo; arde con llama amarillenta; su densidad á 15° es 0,89; la de su vapor es 3,067. Hierve á 74°: el agua disuelve cerca de $^1/_7$ de su volúmen. El alcool, el espíritu de madera y el éter, le disuelven en todas proporciones. Las disoluciones de potasa y de sosa cáusticas, le transforman rápidamente mediante la ebulicíon en alcool y en ácido acético. El amoniaco le convierte rápidamente en alcool y en *acetamida.* El cloro le ataca lentamente á la luz difusa y dá una série de productos derivados por sustitucion, cuyo último término enteramente exento de hidrógeno, ha recibido el nombre de *ácido acético perclorado*.

La composicion del éter acético se representa por la fórmula

$$C^8H^8O^4=C^4H^3O^3C^4H^5O=4 \text{ vol. vap.}$$

BUTIRATO DE ETILO (ÉTER BUTÍRICO).

§ 1049. Este éter se obtiene con la mayor facilidad hirviendo por algunos minutos una mezcla de alcool, de ácido butírico y de ácido sulfúrico, por cuyo medio resulta un líquido dotado de gran movilidad, que se purifica lavándole con una lechada de cal, poniéndole en digestion sobre cloruro de cálcio y rectificándole en seguida.

En estado de pureza es un líquido incoloro, dotado de gran movilidad; de olor etéreo y agradable parecido al de las ananas y de sabor dulzaino. Su densidad es 0,902 á 0°: la de su vapor es 4,04. Hierve á 119°; es poco

soluble en agua, pero se disuelve en todas proporciones en el alcool y el éter. Se emplea para mejorar los aguardientes.

Las disoluciones alcalinas descomponen rápidamente el éter butírico á la temperatura de la ebulicion, regenerando el alcool y el éter butírico.

Agitado en un frasco con una disolucion acuosa de amoniaco, no tarda en desaparecer dando orígen á alcool y á *butiramída* que se obtiene en forma de hermosas escamas cristalinas evaporando el líquido.

La composicion del éter butírico se representa por la fórmula

$$C^{12}H^{12}O^4 = C^8H^7O^3, C^4H^5O = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1050. Si se disuelven en alcool concentrado los diferentes ácidos homólogos del acético, v. g. los ácidos valérico, capróico, caprílico, margárico, etc., y despues se hace pasar por estas disoluciones una corriente de gas clorídrico seco, no tarda en separarse una capa oleosa que sobrenada en el líquido. Lavada esta con una disolucion alcalina, secada sobre cloruro de cálcio, y rectificada despues, representa el éter del ácido disuelto en el alcool. Se obtiene de esta manera una série de compuestos que se pueden formular del modo siguiente:

Eter valeriánico.	$C^{14}H^{14}O^4 = C^{10}H^9O^3, C^4H^5O$	4 vol. vap.
Eter capróico.	$C^{16}H^{16}O^4 = C^{12}H^{11}O^3, C^4H^5O$	»
Eter enantílico	$C^{18}H^{18}O^4 = C^{14}H^{13}O^3, C^4H^5O$	»
Eter caprílico.	$C^{20}H^{20}O^4 = C^{16}H^{15}O^3, C^4H^5O$	»
Eter pelagómico	$C^{22}H^{22}O^4 = C^{18}H^{17}O^3, C^4H^5O$	»
Eter cáprico	$C^{24}H^{24}O^4 = C^{20}H^{19}O^3, C^4H^5O$	»
. . . .	. . . .	. . . .
Eter etálico.	$C^{36}H^{36}O^4 = C^{32}H^{31}O^3, C^4H^5O$	»
Eter margárico.	$C^{38}H^{38}O^4 = C^{34}H^{33}O^3, C^4H^5O$	»
Eter esteárico.	$C^{40}H^{40}O^4 = C^{36}H^{35}O^3, C^4H^5O$	»

BENZOATO DE ETILO (ÉTER BENZÓICO).

§ 1051. Este compuesto se prepara haciendo pasar un esceso de gas clorídrico seco por una disolucion de ácido benzóico en alcool concentrado. Si la corriente gaseosa se sostiene por un tiempo suficiente, la eterificacion del ácido benzóico es completa.

Puede tambien originarse este producto haciendo actuar el cloruro de benzoilo sobre el alcool absoluto: se produce ácido clorídrico y al mismo tiempo éter benzóico que se puede precipitar añadiendo al líquido alcoólico un esceso de agua. En este caso, como en el anterior, despues de lavar el líquido oleoso con agua pura, se seca sobre cloruro de cálcio y se destila, por cuyo medio se le obtiene perfectamente puro.

Este mismo éter benzóico parece que se forma igualmente, segun M. Deville, en la destilacion seca de la resina de benjuí y de la de Tolú. En estado de pureza, el benzoato de etilo es un líquido incoloro, de sabor aromático muy agradable: su densidad es 1,054 á 10°. La de su vapor es igual á 4,07. Hierve á 209°: es insoluble en el agua, pero se disuelve en todas proporciones en el alcoól y el éter.

La potasa le convierte en alcool y en ácido benzóico.

La cal potasada le transforma á los 210° en una mezcla de ácido benzóico y de ácido acético.

El amoniaco seco disuelto en agua ó en alcool, le convierte á la larga en alcool y en *benzamida*. La composicion del éter benzóico se representa por la fórmula

$$C^{18}H^{10}O^4 = C^{14}H^5O^3, C^4H^5O = 4 \text{ vol. vap.}$$

SALICILATO DE ETILO (ETER SALICÍLICO).

§ 1052. Este compuesto se obtiene destilando una mezcla de dos partes de alcóol absoluto, 1 ½ de ácido salicílico cristalizado y 1 de ácido sulfúrico al máximum de concentracion. El producto condensado en el recipiente se lava con agua lijeramente amoniacal; se seca sobre cloruro de cálcio y se rectifica.

Se puede preparar con mas comodidad haciendo actúar el cloruro de salicila sobre alcoól absoluto.

El salicilato de etilo es un líquido incoloro, dotado de un olor aromático agradable; es mas pesado que el agua y se disuelve en ella en corta proporcion. Con la potasa y la sosa forma productos cristalizados que son verdaderas combinaciones. y se conduce del mismo modo con la barita y la cal. Destilado con un esceso de estas bases anhidras, se convierte en ácido carbónico y en *fenato de etilo* como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^4 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2+2BaO = 2(CO^2,BaO)+\left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2$$

El cloro y el bromo le atacan enérgicamente dando hermosos productos cristalizados derivados por sustitucion.

El azótico fumante le convierte en nitrosalicilato de etilo. Hervido con un esceso de ácido azótico se transforma en ácido pícrico.

El amoniaco acuoso le disuelve á la larga transformándole en alcóol y en salicilamida.

La composicion del salicilato de etilo se representa por la fórmula

$$C^{18}H^{10}O^6 = 4 \text{ vol. vap.}$$

OXALATO DE ETILO (ÉTER OXÁLICO.)

§ 1053. Este éter, cuyo descubrimiento se debe á M. Thenard, se obtiene por la accion recíproca del ácido oxálico seco y del alcool absoluto. Puede favorecerse su produccion añadiendo á la mezcla cierta cantidad de ácido sulfúrico concentrado. Las proporciones siguientes facilitan la obtencion de este producto en cantidad notable. Se pone en una retorta 4 partes de sal de acederas, 4 de alcool de 90° cent. y se van añadiendo en porciones 4 partes de ácido sulfúrico concentrado. Se adapta al cuello de la retorta un recipiente bitubulado y se destila. El líquido resultante es una mezcla de éter oxálico, éter comun, alcool y una corta cantidad de agua: se trata esta mezcla con agua que disuelve el alcóol y el ácido oxálico libre que puede haber sido arrastrado en la destilacion. Se calienta en seguida en baño de maría para desprender el éter que contiene, y despues se digiere sobre cloruro de cálcio rectificándole en seguida y no recojiendo el producto hasta que llegue á la temperatura de 184°.

El éter oxálico es un líquido incoloro, dotado de gran movilidad, de olor aromático, y más pesado que el agua, pues su densidad es 1,093; la de su vapor es 5,078: hierve á 184°, es poco soluble en agua, pero se disuelve en todas proporciones en el alcool, y el éter. Estando seco, se conserva indefinidamente. Mezclado con agua, se descompone gradualmente en alcool y ácido oxálico. Por medio de esta descomposicion lenta se pueden obtener cristales de ácido oxálico voluminosos y perfectamente definidos.

Las disoluciones alcalinas hirviendo le descomponen rápidamente en alcool y en ácido oxálico. Una disolucion alcoólica de potasa añadida al éter oxálico. en cantidad insuficiente para saturarle, dá origen á alcool y á oxalovinato de potasa, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$\underbrace{2(C^2O^3C^4H^5O)}_{\text{Eter oxálico.}}+KO=C^4H^6O^2+\underbrace{2C^2O^3,C^4H^5O,KO}_{\text{Oxalovinato de potasa.}}$$

Una disolucion acuosa de amoniaco descompone rápidamente el éter oxálico produciéndose alcool y separándose oxámida en forma de un polvo blanco. La reaccion puede formularse por medio de la ecuacion

$$\underbrace{C^2O^3,C^4H^5O}_{\text{Eter oxálico.}}+AzH^3=C^4H^6O^2+\underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxámida.}}$$

Si se hace llegar amoniaco seco al éter oxálico procurando no emplear en esceso dicho gas: ó bien haciendo actuar una disolucion alcoólica de amoniaco sobre otra tambien alcoólica de éter oxálico evitando igualmente que haya un esceso de amoniaco, se obtiene por evaporacion una sustancia de hermoso aspecto, cristalizada, á quien M. Dumas, su descubridor, dió el nombre de *oxametana*. Es un éter formado por un ácido amidado, al que se ha denominado *ácido oxámico*.

La composicion de la oxametana está representada por la fórmula

$$C^8H^7AzO^6=\underbrace{C^4H^2AzO^5,C^4H^5O}_{\text{Eter oxámico.}}$$

El cloro dá por reaccion sobre el éter oxálico productos de sustitucion que varían segun que se opera á la luz difusa ó á la luz solar. En el primer caso se obtiene un producto cuya composicion se representa por la fórmula

$$C^6H^3Cl^2O^4=C^2O^3,C^4H^3Cl^2O;$$

en el segundo se obtiene

$$C^6Cl^5O^4=C^2O^3,C^4Cl^5O.$$

Este último producto, que no difiere del éter oxálico mas que en que la totalidad del hidrógeno está reemplazada en él por una cantidad equivalente de cloro, ha recibido el nombre de éter *percloroxálico*, el cual en su contacto con una disolucion alcoólica de amoniaco se conduce como el mismo éter oxámico y dá orígen á un producto cristalizado, designado con el nombre de *cloroxametana*, que no es otra cosa mas que éter oxálico perclorado, y cuya composicion se espresa por la fórmula

$$C^8H^2Cl^5AzO^6=C^4H^2AzO^5,C^4Cl^5O.$$

La composicion del éter oxálico se representa por la fórmula

$$C^6H^5O^4=C^2O^3,C^4H^5O=2 \text{ vol. vap.}$$

SUCINATO DE ETILO (ÉTER SUCÍNICO).

§ 1054. Este compuesto se prepara haciendo pasar una corriente de gas clorídrico, por una disolucion acuosa de ácido sucínico: resulta un aceite de color ambarino, que se purifica por repetidas lociones, una digestion sobre cloruro de cálcio y la rectificacion.

El sucinato de etilo es un aceite trásparente, incoloro, poco soluble en agua, pero mucho en el alcool y que arde con llama amarilla; hierve á 214°: su densidad es 1,036 y la de su vapor es 6,22. La potasa le descompone á la temperatura de la ebulicion produciendo alcool y sucinato de potasa.

Cuando se calienta el sucinato de etilo con potasio ó sódio, se desprende hidrógeno y se obtiene por el enfriamiento del líquido una materia viscosa de color amarillo. Tratando este producto por agua hirviendo, resulta un líquido amarillo en el que sobrenada una capa oleosa que no tarda en coagularse. Este producto redisuelto en alcool hirviendo, se separa por enfriamiento en forma de una materia blanca, cristalina, de aspecto aterciopelado. Tratada por la potasa, se conduce á manera del éter sucínico, regenerando el alcool y el ácido sucínico. Su composicion se representa por la fórmula

$$C^{12}H^8O^6=C^8H^3(C^4H^5)O^6$$

lo cual indica en este producto un derivado del ácido sucínico anhidro en el que

un equivalente de hidrógeno está reemplazado por otro de etilo. El cloro obra sobre el éter sucínico, principalmente bajo la influencia de los rayos del sol; luego que la accion se ha terminado, se obtiene un producto que no difiere del éter sucínico, sino en que la totalidad de su hidrógeno está reemplazada por una proporcion equivalente de cloro. La composicion del sucinato de etilo se representa por la fórmula

$$C^{16}H^{14}O^{8}=2 \text{ vol. vap.}$$

CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LOS ÉTERES SIMPLES Y COMPUESTOS.

§ 1055. Hace 25 años los químicos estaban divididos en opiniones respecto á la constitucion del alcool. Unos, á cuya cabeza debemos colocar á M. Chevreul, considerando el gas oleificante como el radical de las combinaciones etéreas, miraban el alcool como un bi-hidrato de hidrógeno bicarbonado: otros, admitiendo en estos compuestos, con M. Liebig, la existencia de un óxido particular correspondiente al de potasio, reputaban el alcool como un mono-hidrato de este óxido análogo al hidrato de potasa. Ahora bien: si el alcool puede obtenerse uniendo al agua ya el éter, ya el gas oleificante, ¿á qué hipótesis nos atendremos? No admitiremos respecto de este cuerpo una de estas constituciones con preferencia á otra, pues que pueden concurrir muchas reacciones para producir el mismo compuesto, sin que sea necesario deducir que este se halle formado de la union de los productos que le han dado orígen. Consideraremos simplemente el alcool como una molécula tipo, análoga al agua, susceptible de producir por su contacto con los reactivos, un gran número de derivados importantes.

¿El éter simple se conduce como una verdadera base? ¿Los éteres compuestos deben asimilarse á verdaderas sales análogas á las combinaciones formadas por el amoniaco? Esto es lo que no es posible admitir por mas que esta tan seductora teoría haya recibido la sancion de los mas célebres químicos. Sea que se considere el gas oleificante ó bien el etilo como los radicales de los éteres, se pueden formular estos diversos compuestos al modo de los derivados del amoniaco. En efecto, supongamos que se admite C^4H^4 análogo á AzH^3: ó C^4H^5 análogo á AzH^4, tendremos:

C^4H^4,HO gas oleificante hidratado, análogo á		AzH^3,HO
$C^4H^4,HS,$	»	AzH^3,HS
C^4H^4,HCl	»	AzH^3,HCl
$(C^4H^4,HO)C^2O^3$	»	$(AzH^3HO)C^2O^3$
$(C^4H^4,HO)C^4H^3O^3$	»	$(AzH^3,HO)C^4H^3O^3$
$(C^4H^4,HO)2SO^3,HO$	»	$(AzH^3,HO)2SO^3,HO$

. . . .

ó bien:

C^4H^5O óxido de etilo	»	AzH^4O
C^4H^5S	»	AzH^4S
C^4H^5Cl	»	AzH^4Cl
C^4H^5O,C^2O^3	»	AzH^4O,C^2O^3
$C^4H^5O,C^4H^3O^3$	»	$AzH^4O,C^4H^3O^3$
$C^4H^5O,2SO^3,HO$	»	$AzH^4O,2SO^3,HO$

Pero si tal fuese la constitucion de estos productos, deberian obedecer como las sales amoniacales á las leyes de la doble descomposicion, lo cual en manera alguna confirma la esperiencia.

En efecto, el éter clorídrico, es decir, el correspondiente del cloridrato de amoniaco ó del cloruro de amonio, no precipita, como este, una disolucion de azoato de plata: y el éter oxálico, que corresponde al oxalato de amoniaco, no enturbia absolutamente, como él, las sales de cal.

Se habia objetado al principio que la insolubilidad de estos éteres en el agua cambiaba completamente las condiciones de la esperiencia; sin embargo, no puede comprenderse cómo en contacto de los líquidos no se produce ninguna descomposicion. Por lo demás, si se hacen actuar disoluciones alcoólicas de éter clorídrico y azoato de plata, de éter oxálico y azoato de cal, aun cuando se verifique el contacto en todos sus puntos, no se produce ninguna descomposicion.

Los éteres, pues, no son compuestos que se puedan comparar con las sales de la química mineral. Para hacer desaparecer estas anomalías, M. Regnault propone considerar los éteres simples como productos derivados de un carburo de hidrógeno C^4H^6=4 vol. por la sustitucion de 1 molécula de oxígeno, cloro, bromo, yodo, azufre, cianógeno, etc., á otra de hidrógeno. Los cuerpos oxígeno, cloro ó azufre, forman parte integrante de la molécula misma y no constituyendo un óxido, un cloruro ó un sulfuro, evidentemente no pueden actuar al modo de estos.

Por otra parte, M. Gerhardt considera los éteres compuestos como productos análogos á las amidas, que no contienen al modo de estas, ni alcool, ni ácido, sino simplemente los elementos de estos compuestos y susceptibles de reproducirlos, fijando simplemente dos moléculas de agua, resultado que fácilmente se realiza, bien sea operando con el agua sola bajo una fuerte presion, ó bien haciendo intervenir los ácidos ó las bases. Bajo estas dos hipótesis podria formularse la formacion de los éteres simples y compuestos del modo siguiente:

$$C^4H^6+2Cl=ClH+\underbrace{C^4H^5Cl}_{\text{Eter cloridrico.}}$$

$$C^4H^4O^4+C^4H^6O^2=2HO+\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Eter acético.}}$$

LECCION QUINCUAGÉSIMA-PRIMERA.

ALCOOLES.

Estudio de los diferentes congéneres del alcool vínico.—Espíritu de madera ó alcool metílico y sus diversos derivados.—Alcool propílico.—Alcool butílico.—Alcool amílico.—Alcool caprílico.—Etal ó alcool cético.—Alcool cerílico.—Alcool melísico.—Consideraciones generales sobre los alcooles precedentes.—Alcooles de un nuevo grupo.—Alcool acrílico y sus derivados.—Cuatro palabras acerca de una tercera clase de alcooles, á los que se refieren los ácidos benzóico, cumínico, etc.

ESPÍRITU DE MADERA Ó ALCOOL METÍLICO.

§ 1056. Al lado del alcool que hemos estudiado detenidamente en las lecciones precedentes, se colocan ciertos cuerpos que presentan tan manifiestas analogías con él como las que hemos comprobado entre el bromo y el cloro, el fósforo y el arsénico, y el potásio y el sódio. Por razon de estas analogías, se han designado estos cuerpos con el nombre de *alcooles*; y nosotros vamos á trazar su historia inmediatamente despues de la del alcool vínico, á fin de facilitar su estudio y hacerla mas filosófica.

El mas sencillo de estos compuestos, el mas importante, el que está á la cabeza de esta curiosa série, se encuentra entre la multitud de productos de la destilacion de la madera: y por recordar á la vez su orígen y su semejanza con el alcool, es por lo que se le ha designado con el nombre de *espíritu de madera* ó *alcool metílico*. Empezaremos por él la historia de los homólogos del alcool, á la que consagraremos toda esta leccion.

§ 1057. Este cuerpo, que ya entrevió Taylor en el ácido piroleñoso, no ha sido bien conocido hasta despues de los importantes trabajos de MM. Dumas y Peligot. Para obtenerle se destila el ácido piroleñoso bruto, y no se recoje mas que la primera quinta parte de producto. Se destila despues esta y la primera cuarta parte que se obtiene se somete á nuevas destilaciones sobre cal viva.

Preparado de este modo, el espíritu de madera es muy impuro: para separar las materias estrañas que contiene, se dijiere por algun tiempo con cloruro de cálcio y se destila en baño de maría. El espíritu de madera queda en combinacion con el cloruro mientras destilan aquellas sustancias. Si sobre el resíduo se echa agua, se separa el espíritu de madera, el cual se puede obtener anhidro, sometiéndole á rectificaciones bien conducidas y destilándole, por último, sobre cal.

Sin embargo, á pesar de lo largo de este procedimiento, jamás se consigue separar enteramente del producto una corta cantidad de aceites empircumáticos

cuyo punto de ebulicion es muy próximo al suyo. Mr. Demondesir ha ideado para conseguirlo un método muy sencillo, que se reduce á ajitar el espíritu de madera con la cuarta ó quinta parte de su volúmen de aceite de olivas, el cual se apodera de las materias oleosas y no disuelve sensiblemente nada de espíritu de madera.

Pero de cuantos procedimientos se pueden poner en planta, el que dá espíritu de madera en estado mas absoluto de pureza, se reduce á trasformarle en éter oxalometílico ó citrometílico, los cuales se pueden hacer cristalizar con la mayor facilidad, y descomponerlos despues con la potasa cáustica.

§ 1058. Cuando está puro es un líquido incoloro, de un olor enteramente particular, algo parecido al del éter acético. Se manifiesta completamente néutro á la accion de los papeles reactivos Hierve á 66°: su densidad es 0,978 á la temperatura de 20°: la de su vapor es 1,120. Se mezcla en todas proporciones con el agua sin enturbiarse; el ácido sulfúrico concentrado no le colorea en frio; y no forma precipitado negro en las sales de oxídulo de mercurio: fenómenos que presenta siempre cuando no es enteramente puro. Es muy inflamable ardiendo con llama azul mas pálida que la del alcool.

El espíritu de madera disuelve una corta cantidad de azufre y de fósforo. Se mezcla fácilmente con el alcool, el éter y los aceites volátiles.

Disuelve la barita cáustica en gran proporcion, sin tomar color, á la temperatura de la ebulicion: por enfriamiento se separa una combinacion cristalizada. Tambien disuelve los hidratos de potasa y de sosa; estas disoluciones toman color por su esposicion al aire. Si se echa gota á gota espíritu de madera sobre cal potasada calentada entre 200° y 250°, se convierte todo él en formiato, dejando desprender hidrógeno. Elevando mucho la temperatura, se produce al mismo tiempo oxalato. Estas reacciones se esplican fácilmente por las ecuaciones siguientes:

$$C^2H^4O^2+KO,HO=C^2HO^3KO+4H$$

$$2(C^2H^4O^2)+2KO,HO=2(C^2O^3,KO)+8H.$$

El espíritu de madera puro se conserva sin alteracion en contacto del aire: en presencia del negro de platino, absorve rápidamente el oxígeno al modo del alcool y se transforma en ácido fórmico, transformacion que se esplica por la ecuacion

$$C^2H^4O^2+4O=C^2H^2O^4+8HO.$$

Esta operacion se ejecuta conforme dejamos dicho, § 1017, al hablar de la transformacion del alcool en ácido acético.

El cloro obra con energía sobre el espíritu de madera, dando orígen á muchos productos examinados por Mr. Bouis, que parecen referirse á la acetona.

Destilado con cloruro de cálcio dá cloroformo. Una mezcla de espíritu de madera, de potasa y de bromo ó de yodo, dá igualmente por destilacion bromoformo ó yodoformo.

El ácido azóotico en su máximum de concentracion, obra con grande energía sobre el espíritu de madera, produciendo vapores nitrosos, ácido fórmico y azoato de metilo.

El ácido sulfúrico concentrado se calienta sobremanera en contacto del espíritu de madera: si se mezclan en la proporcion de una parte de este y tres ó cuatro de ácido sulfúrico, se desprende un producto gaseoso que en su composicion y propiedades se aproxima al éter comun: es éter metílico que se produce segun se vé, por un método enteramente semejante al que se emplea para preparar el éter vínico. Si la proporcion es de 8 ó 10 partes de ácido sulfúrico para una de espíritu de madera, se obtiene un líquido oleoso, pesado, que es el sulfato de metilo, con desprendimiento á la vez de ácido carbónico, ácido sulfuroso y óxido de metilo. Ni en uno ni en otro caso se vé aparecer el hidrógeno carbonado C^2H^2 homólogo del gas oleificante.

Por último, mezclando el ácido sulfúrico y el espíritu de madera en frio, se calientan fuertemente, y producen un ácido correspondiente al ácido sulfovínico cuya composicion se representa por la fórmula

$$2SO^3,C^2H^3O,HO$$

y al que por esta razon se ha dado el nombre de *ácido sulfometílico.*

Multitud de análisis del espíritu de madera conducen á asignarle por fórmula de su composicion

$$C^2H^4O^2=4 \text{ volúm. vap.}$$

ÓXIDO DE METILO.

§ 1059. Este compuesto se obtiene calentando el espíritu de madera, ya sea en union del ácido sulfúrico concentrado, ya con un esceso de ácido bórico anhidro.

Es un gas incoloro, de olor etéreo, sabor piperáceo, que no se liquida á una temperatura superior á 16° bajo cero. El agua disuelve cerca de 37 volúmenes de él á la temperatura ordinaria, adquiriendo su olor y su sabor. El alcool y el éter le disuelven en mayor proporcion aun. El ácido sulfúrico concentrado tambien le disuelve en gran cantidad, pero añadiendo agua á esta disolucion se separa de ella la mayor parte del gas. El ácido sulfúrico anhidro le absorve en abundancia, se combina con él y dá orígen á sulfato de metilo.

La análisis le asigna la fórmula

$$C^2H^3O=2 \text{ volúm.}$$

Este gas presenta un ejemplo notable de isómeria con el alcool. En efecto, duplicando la fórmula anterior, tenemos

$$C^4H^6O^2=4 \text{ volúm.}$$

que no solo representa la composicion del alcool comun, sino tambien su estado de condensacion; y sin embargo estos dos compuestos distan mucho de parecerse en el conjunto de carácteres. En las lecciones sucesivas tendré ocasion de indicar ejemplos de isomeria aun mas curiosos.

El cloro obra enérgicamente sobre el éter metílico. Los productos que resultan de esta accion varian segun que se opere á la luz difusa ó los rayos solares. Asi es que se obtienen

Punto de partida.	$C^2H^3O=2$ volúm.
A la luz difusa.	$C^2HCl^2O=2$ volúm.
A la luz solar.	$C^2Cl^3O=4$ volúm.

El producto final presenta el resultado notable de que al perclorurarse el éter metílico se parte de modo que ocupa dobles volúmenes. Tal vez se produzca en esta circunstancia un fraccionamiento semejante al que se observa cuando se somete el éter comun perclorado á la accion del calor.

La formacion del óxido de metilo por la accion recíproca del ácido sulfúrico y del espítitu de madera, se esplica del mismo modo que la del éter comun por la del ácido sulfúrico y el alcool. No hay, pues, por qué reproducir aqui la teoria que dimos en el § 1021.

FLUORURO DE METILO.

§ 1060. Cuando se destila una mezcla de ácido sulfúrico, fluoruro de potasio y espíritu de madera, se obtiene un gas incoloro, dotado de olor etéreo muy agradable, cuya densidad es 1,186. Su composicion está representada por la fórmula

$$C^2H^3,Fl=4 \text{ volúm. vap.}$$

CLORURO DE METILO.

§ 1061. Sustituyendo en la esperiencia anterior con sal marina el fluoruro

de potásio, se desarrolla un gas que se puede recojer fácilmente sobre el agua, por razon de su escasa solubilidad en este líquido. Presenta además el agua la ventaja de retener las impuridades arrastradas por el gas.

Preparado de este modo, se presenta en forma de un gas incoloro; de olor etéreo y sabor azucarado. Su densidad es 1,736. El agua disuelve cerca de tres volúmenes iguales al suyo: se inflama cuando se le aproxima un cuerpo en ignicion, y arde con llama con bordes verdes. Su composicion se espresa por la fórmula

$$C^2H^3Cl=4 \text{ volúm.}$$

El cloro le ataca á la luz difusa y mejor aun á la solar, dando orígen á una série de productos derivados por sustitucion y que se pueden representar por las fórmulas siguientes:

Cloruro de metilo monoclorado. . . . . $C^2H^2Cl^2=4$ vol. vap.
Cloruro de metilo biclorado, cloroformo. . . . $C^2H\ Cl^3=4$ vol. vap.
Cloruro de metilo triclorado, cloruro de carbono. $C^2\ Cl^4=4$ vol. vap.

Estos productos pueden obtenerse mediante el aparato empleado para la cloruracion del éter clorídrico (V. pag. 172).

BROMURO DE METILO.

§ 1062. Destilando una mezcla de 50 partes de bromo, 100 de espíritu de madera purificado y 7 de fósforo que se van añadiendo en fragmentos poco á poco, y recojiendo los vapores en un recipiente frio, se obtiene un líquido muy pesado que constituye el bromuro de metilo. Para purificarle se lava con agua á 0° lijeramente alcalizada, se deseca sobre cloruro de calcio y se destila en baño de maría á la temperatura de 25° á 30°.

El bromuro de metilo preparado de este modo, es un líquido incoloro que hierve á 13°; y cuya densidad es 1,664. Su composicion se espresa por la fórmula

$$C^2H^3Br=4 \text{ volúm. vap.}$$

Sometiendo el espíritu de madera, el alcool ó la acetona á la accion simultánea del bromo y de la potasa, se obtiene un líquido muy pesado, de olor etéreo y sabor azucarado, que se designa con el nombre de *bromoformo* y cuya composicion se representa por la fórmula

$$C^2HBr^3=4 \text{ volúm. vap.}$$

y que como se vé, se refiere al bromuro de metilo del que solo se diferencia por hallarse reemplazados dos equivalentes de hidrógeno por dos de bromo. Puede tambien obtenerse este producto destilando el bromal con una disolucion de potasa; ó bien haciendo actuar el bromo sobre los citratos alcalinos.

YODURO DE METILO.

§ 1063. Se obtiene este compuesto destilando 1 parte de fósforo, 8 de yodo y 12 de espíritu de madera, y recojiendo el producto en un recipiente frio. El líquido condensado se compone de espíritu de madera y de yoduro de metilo. Se purifica por medio de repetidas lociones con agua, una dijestion sobre cloruro de cálcio y la rectificacion en baño de maría.

El yoduro de metilo es un líquido incoloro poco combustible, y que al quemarse, esparce abundantes vapores violados de yodo. Su densidad es 2,237 á 22°: la de su vapor es 4,883. Entra en ebulicion á 40°.

El cloro le ataca, desaloja al yodo, y le convierte en cloruro de metilo.

El cinc metálico, tambien le ataca con rapidez á la temperatura de 150° calentando la mezcla en baño de aceite en tubos cerrados á la lámpara. Se produce una sustancia de las mas notables, cuyo descubrimiento se debe á

M. Frankland, que la ha designado con el nombre de *cinc metilo*: además se produce metilo, gas de los pantanos y metileno.

Puede esplicarse la formacion de estos diversos productos por las ecuaciones siguientes:

$$\underbrace{C^2H^3I}_{\text{Yoduro de metilo.}}+2Zn=\underbrace{C^2H^3Zn}_{\text{Cinc metilo.}}+ZnI$$

$$2(C^2H^3I)+2Zn=C^4H^6+2ZnI$$

$$C^4H^6=C^2H^2+C^2H^4.$$

De las esperiencias que yo he hecho en union de M. Riche, resulta que el estaño ataca rápidamente al yoduro de metilo en tubos cerrados á la lámpara. Se forma un líquido que no tarda en cuajarse en una masa de cristales magníficos. Este producto no es mas que el yoduro de un radical al que hemos dado el nombre de *estanmetilo*. Este radical se espresa por la fórmula

$$C^2H^3Sn$$

Forma diversos compuestos que se pueden representar por las fórmulas siguientes:

Yoduro de estanmetilo. . .	C^2H^3Sn,I
Cloruro de estanmetilo. . .	C^2H^3Sn,Cl
Oxido de estanmetilo.. . .	C^2H^3Sn,O
Sulfato de estanmetilo. . .	C^2H^3Sn,O,SO^3
Azoato de estanmetilo. . .	C^2H^3Sn,O,AzO^5

. . . .

Al mismo tiempo se forma en esta reaccion un segundo radical representado por la fórmula

$$(C^2H^3Sn)^2$$

Esponiendo al sol el yoduro de metilo en contacto con mercurio metálico, disminuye notablemente el volúmen de este metal, y no tardan en depositarse cristales blancos sobre las paredes de la vasija. Al cabo de una semana se cuaja el líquido en una masa compuesta de escamas que se purifican por repetidas cristalizaciones en éter. Este producto, cuyo descubrimiento se debe á M. Frankland, es el yoduro de un radical, al que dió el nombre de *mercurio metilo*, cuya composicion se espresa por la fórmula

$$C^2H^3Hg.$$

Este radical forma una série de combinaciones binarias y salinas perfectamente definidas.

Una disolucion alcoólica de amoniaco ataca rápidamente el yoduro de metilo á la temperatura de 100°. Segun las esperiencias de M. Hofmann se forman una série de amoniacos compuestos, de los que volveremos á ocuparnos cuando estudiemos las bases orgánicas. La composicion del yoduro de metilo se representa por la fórmula

$$C^2H^3I=4 \text{ volúm. vap.}$$

CIANURO DE METILO.

§ 1064. Este compuesto se obtiene destilando una mezcla de sulfometilato de potasa y de cianuro de potasio: tambien se obtiene destilando la acetamida con ácido fosfórico anhidro.

Es un líquido incoloro, de olor cianídrico y aromático, y que hierve á 77°; la densidad de su vapor es 1,45. Es atacado enérgicamente por una disolucion concentrada de potasa, mediante la ebulicion: se desprende amoniaco en abundancia y queda por resíduo un acetato alcalino. Esta reaccion, análoga á la que produce el ácido cianídrico, se espresa por la ecuacion

$$C^4H^3Az+KO+3HO=AzH^3+C^4H^3O^3KO.$$

La composicion del cianuro de metilo, se demuestra por la fórmula

$$C^2Az,C^2H^3=C^4H^3Az=4 \text{ volúm. vap.}$$

AZOATO DE METILO.

§ 1065. Se obtiene este compuesto introduciendo en una retorta 50 gramos de nitro en polvo, y añadiendo una mezcla de 100 gramos de ácido sulfúrico concentrado y 50 de espíritu de madera. Basta el calor que se desarrolla espontáneamente para que se verifique por completo la reaccion. El producto destilado se lava con agua, se deseca sobre cloruro de cálcio y se rectifica en baño de maría.

En estado de pureza es un líquido incoloro, de olor débil etéreo: su densidad es 1,182, la de su vapor es 2,640. Hierve á 66°. Es neutro y arde con llama amarilla: su vapor detona con violencia cuando se calienta á una temperatura superior á 150°. Es poco soluble en agua, pero se disuelve en gran cantidad en el alcool y el espíritu de madera.

Una disolucion alcoólica de potasa le convierte en azoato de esta base y en espíritu de madera.

La composicion del azoato de metilo se espresa por la fórmula

$$AzO^5,C^2H^3O.$$

§ 1066. Tratando la brucina por el ácido azóotico, medianamente concentrado, se desprende un producto gaseoso á la temperatura ordinaria, susceptible de condensarse en una mezcla refrigerante que parece ser azoito de metilo.

$$AzO^3,C^2H^3O.$$

SULFATO DE METILO.

§ 1067. Resulta este compuesto de la union directa del ácido sulfúrico anhidro con el óxido de metilo. ó de la destilacion seca de los sulfo-metilatos.

MM. Dumas y Peligot, aconsejan que para prepararle se destile una parte de espíritu de madera con 8 ó 10 de ácido sulfúrico fumante. No tarda en condensarse en el recipiente un líquido oleoginoso que se purifica mediante lociones con agua, la digestion sobre cloruro de cálcio, y por último, la rectificacion sobre barita cáustica.

Purificado de este modo, es un aceite incoloro, de olor aliáceo, y densidad de 1,324 á 22°. Hierve á 188°.

El agua fria le descompone lentamente: el agua hirviendo le connvierte rápidamente en espíritu de madera y ácido sulfometílico. La potasa y la sosa le descomponen en caliente, producieudo sulfatos y regenerando espíritu de madera.

Destilado con cloruros alcalinos, dá orígen á sulfatos y cloruro de metilo. Con los sulfuros se obtiene un resultado análogo, produciéndose sulfuro de metilo. Destilado con formiato, acetato ó benzoato de potasa, dá sulfato de potasa y formiato, acetato ó benzoato de metilo.

El amoniaco le convierte en espíritu de madera y en *sulfamato de metilo.* La reaccion se esplica por la ecuacion

$$2(SO^3,C^2H^3O)+AzH^3=C^2H^4O^2+C^2H^5AzS^2O^6$$

La composic ion del sulfato de metilo está representada por

$$SO^3,C^2H^3O.$$

BORATOS DE METILO.

§ 1068. Se conocen dos combinaciones etéreas correspondientes á los dos éteres bóricos. La primera se obtiene haciendo pasar cloruro de boro por espi-

ritu de madera anhidro, hasta que no admita mas: el gas es absorvido con energía, y se desprende ácido clorídrico en gran cantidad.

El líquido se separa á poco tiempo en dos capas: se recoje la superior y se la rectifica en baño de maría.

Este producto es un aceite muy trasparente, de 0,995 de densidad. La de su vapor es 3,66. Hierve á 72°. Su olor penetrante se parece al del espíritu de madera.

Su composicion se representa por la fórmula

$$BoO^3,3C^2H^3O.$$

Calentando en una retorta pesos iguales de espíritu de madera anhidro y de ácido bórico vítreo, se calienta notablemente la mezcla y deja un resíduo sólido que difiere considerablemente del anterior, tanto por sus propiedades como por su composicion. Purificado mediante disoluciones en el éter, y la evaporacion de este, se presenta en forma de una materia blanda, susceptible de estirarse en hilos: el agua la descompone con rapidez, regenerando espíritu de madera y ácido bórico. Su composicion se espresa por la fórmula

$$2BoO^3,C^2H^3O$$

§ 1069. Por la reaccion del cloruro de silicio sobre el espíritu de madera anhidro, se producen combinaciones etéreas que corresponden á los éteres silícicos que hemos descrito detalladamente en la leccion anterior.

FORMÍATO DE METILO.

§ 1070. Este compuesto se obtiene destilando una mezcla de formiato de sosa bien seco, y de sulfato de metilo: por resíduo queda sulfato de sosa: el formiato de metilo se condensa en un recipiente que se mantiene frio.

Se le purifica secándole sobre cloruro de cálcio y rectificándole despues en baño de maría.

El formiato de metilo es un líquido incoloro, muy fluido, mas lijero que el agua y muy volátil: tiene un olor etéreo muy agradable y hierve hácia los 36°. La densidad de su vapor es 2,084. Las legías alcalinas le convierten con rapidez á la temperatura de la ebulicion, en formiato y espíritu de madera. El cloro obrando sobre este compuesto, dá orígen á productos variables segun que se opere á la luz difusa ó bajo la influencia de los rayos solares directos. En este último caso el formiato de metilo pierde todo su hidrógeno cambiándole por una cantidad equivalente de cloro.

La composicion del formiato de metilo se espresa por la fórmula

$$C^2HO^3,C^2H^3O=4 \text{ volúm. vap.}$$

ACETATO DE METILO.

§ 1071. Se obtiene con facilidad este compuesto, destilando dos partes de espíritu de madera con una de ácido acético cristalizable y otra de ácido sulfúrico concentrado. El producto condensado en el recipiente, se pone en digestion sobre cloruro de cálcio fundido y pulverizado; agitando muchas veces la mezcla, se forman dos capas, de las que la superior es acetato de metilo impuro. Para purificarle, se destila primero sobre cal viva á fin de privarle del ácido sulfuroso que contiene, y despues sobre cloruro de cálcio fundido, para quitarle enteramente el espíritu de madera. Este producto se encuentra algunas veces en gran cantidad en el espíritu de madera del comercio.

Es un líquido incoloro, de olor parecido al del éter acético, su densidad es 0,919; la de su vapor 2,570. Los ácidos le descomponen prontamente y lo mismo las disoluciones alcalinas, con especialidad á la temperatura de la ebulicion formándose un acetato y espíritu de madera. El amoniaco le transforma en ace-

tamida: el cloro bajo la influencia de la luz, le convierte en una série de productos derivados por sustitucion.

La composicion del acetato de metilo se representa por la fórmula

$$C^4H^3O^3,C^2H^3O=4 \text{ vol. vap.}$$

Presenta la isomeria mas completa con el formiato de etilo.

BUTIRATO DE METILO.

§ 1072. Este compuesto se obtiene destilando una mezcla de dos partes de ácido butírico, una de espíritu de madera y otra de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se calienta fuertemente y no tarda en separarse en dos capas, de la que la superior es el butirato de metilo impuro. Para purificarle se lava con una disolucion de carbonato de sosa, se deseca sobre cloruro de cálcio y luego se destila.

El butirato de metilo es un líquido incoloro, muy fluido, inflamable, de olor aromático, parecido al de las manzanas de la reina: el agua le disuelve en muy corta proporcion; pero lo verifica en gran cantidad el alcool, el éter y el espíritu de madera: hierve á 102° y la densidad de su vapor es igual á 3,52.

La composicion del butirato de metilo se espresa por la fórmula:

$$C^8H^7O^3,C^2H^3O=4 \text{ vol. vap.}$$

VALERATO DE METILO.

§ 1073. Se obtiene este compuesto destilando una mezcla de cuatro partes de valerato de sosa con otras 4 de espíritu de madera y tres de ácido sulfúrico concentrado: el producto de la destilacion se agita con una lechada de cal, se digiere sobre cloruro de cálcio, y despues se destila recogiendo parte del producto que se obtiene entre 114 y 116°. El valerato de metilo es un aceite incoloro, de la densidad de 0,887 á la temperatura de 15° y de un olor fuerte que participa á la vez del del espíritu de madera y del de la valeriana. La composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{10}H^9O^3,C^2H^3O=4 \text{ vol. vap.}$$

CAPROATO DE METILO.

§ 1074. Disolviendo dos partes de ácido capróieo en otras dos de espíritu de madera, y añadiendo á la mezcla una de ácido sulfúrico concentrado, se separa cuando se calienta lijeramente una materia oleosa que constituye el caproato de metilo impuro. Se purifica lavándole con agua, desecándole sobre cloruro de cálcio y destilándole.

El caproato de metilo es un aceite incoloro, de una densidad de 0,898 á 18°. La de su vapor es igual á 4,623. Hierve á 150°; La fórmula de su composicion es,

$$C^{12}H^{11}O^3,C^2H^3O=4 \text{ vol. vap.}$$

CAPRILATO DE METILO.

§ 1075. Este compuesto se prepara disolviendo dos partes de ácido caprílico en dos de espíritu de madera, añadiendo á la mezcla una parte de ácido sulfúrico concentrado y calentándolo lijeramente. A poco rato se separa el caprilato de metilo bajo la forma de un líquido oleoso que se lava con agua lijeramente alcalizada, se seca en seguida sobre cloruro de cálcio, y por último se destila.

Es un aceite incoloro y muy trasparente, dotado de olor aromático agra-

dable: su densidad es 0,882 y en estado de vapor 5,45. Hierve hácia los 196°. La formula que espresa su composicion es:

$$C^{16}H^{15}O^{3},C^{2}H^{3}O=4 \text{ vol. vap.}$$

BENZOATO DE METILO.

§ 1076. Se obtiene este compuesto destilando una mezcla de dos partes de ácido benzóico, dos de ácido sulfúrico y una de espíritu de madera. El producto se trata por agua ligeramente alcalizada, se seca sobre cloruro de cálcio y en seguida se rectifica. Puede obtenerse tambien destilando una mezcla de sulfato de metilo con un benzoato alcalino, y por último, se prepara igualmente haciendo actuar cloruro de benzoilo sobre alcool metílico. Cuando está puro es un líquido incoloro, dotado de gran movilidad, de olor aromático agradable, insoluble en agua, pero que se disuelve fácilmente en el alcool, el espíritu de madera y el éter. Hierve á 198°, su densidad es 1,10 á la temperatura de 17° y la de su vapor es 4,72. Absorve el cloro, especialmente con auxilio del calórico y produciendo una gran proporcion de cloruro de benzoilo.

Su vapor se descompone al rojo oscuro en presencia de la cal viva, formándose diferentes productos, entre los cuales figura la bencina.

Una disolucion concentrada de potasa ó de sosa, le altera con rapidez á la temperatura de la ebulicion: se desprende espíritu de madera y resulta por resíduo un benzoato alcalino.

El amoniaco le transforma en benzamida, regenerando espíritu de madera.

La composicion del benzoato de metilo, la espresa la fórmula:

$$C^{16}H^{8}O^{4}=C^{14}H^{5}O^{3}C^{2}H^{3}O=4 \text{ vol. vap.}$$

SALICILATO DE METILO.

§ 1077. Este éter constituye la mayor parte de un aceite esencial conocido en el comercio con el nombre de aceite *de Wintergreen* que se obtiene destilando con agua las flores de la *Gaultheria procumbens* que crece en abundancia en Nueva Jersey. Esta esencia contiene un carburo de hidrógeno oleoso isomérico de la esencia de trementina, fácilmente separable por rectificacion, para lo cual se destila el aceite bruto del comercio, hasta que su punto de ebulicion se fije en 222°.

Se puede obtener artificialmente el salicilato de metilo, destilando una mezcla de dos partes de ácido salicílico cristálizado, dos de espíritu de madera y una de ácido sulfúrico concentrado: ó bien haciendo actuar el cloruro de salicilo sobre el espíritu de madera anhidro.

Los salicilatos de metilo natural y artificial tienen idénticas propiedades: su forma es la de un líquido incoloro, de olor fuerte y suave á la vez. Su densidad es 1,18 á 10°. La de su vapor es igual á 5,42. Hierve á 222°. Es poco soluble en agua, pero se disuelve en todas proporciones en alcool y en éter.

Su solucion acuosa toma un tinte violado muy rico añadiéndole una sal de sesquióxido de hierro.

Agitado en frio con una lejía concentrada de potasa ó de sosa, se cuaja en una masa cristalizada que disuelve fácilmente el agua: añadiendo un ácido mineral al líquido, se precipita en él el salicilato de metilo intacto. Hirviendo el salicilato de metilo con la disolucion alcalina, se fracciona en alcool y en ácido salicílico.

Destilado con un esceso de barita anhidra, se fracciona en ácido carbónico y en fenato de metilo ó anisol, compuesto que se obtiene poniendo en las mismas circunstancias el ácido anísico isomérico del salicilato de metilo que resulta de la accion de los cuerpos oxidantes sobre la esencia del anís.

El cloro y el bromo obran [illegible] medio de la ecuacion
gen á hermosos productos cristalizados derivados por [illegible]
disuelve en el salicilato de metilo sin obrar sobre él.

El ácido nítrico fumante le convierte en nitrosalicilato de metilo. Empleado en esceso y en caliente, el ácido azótico le convierte en ácido pícrico.

El percloruro de fósforo le ataca vivamente, dando ácido clorídrico, cloruro de metilo, oxicloruro de fósforo y cloruro de salicilo.

Una disolucion acuosa de amoniaco le disuelve á la larga, transformándole en alcool y en salicilamida.

La composicion del salicilato de metilo se representa por la fórmula:

$$C^{16}H^{8}O^{6}=4 \text{ vol. vap.}$$

Este compuesto presenta la isomeria mas completa con el ácido anísico, producto obtenido por la accion del ácido azótico diluido sobre la esencia de anís.

En efecto, aqui tenemos dos cuerpos que presentan no solo la misma composicion, sino un equivalente idéntico, dotados de propiedades esencialmente diferentes y que se transforman bajo la influencia de un mismo reactivo en un producto único.

OXALATO DE METILO.

§ 1078. Este compuesto se obtiene destilando una mezcla de partes iguales de ácido sulfúrico concentrado, de espíritu de madera y de ácido oxálico cristalizado. El producto que se condensa en el recipiente se cuaja formando una masa de cristales blancos que se purifica estrujándolos entre papeles de estraza y secándolos en seguida.

Este éter, que se presenta en forma de magníficos cristales blancos, cuando se obtiene por evaporacion espontánea de una disolucion alcoólica, se funde á 51° y hierve á 161.

El agua, el alcool, el espíritu de madera y el éter, le disuelven fácilmente. El primero de estos líquidos le altera lentamente en frio, rápidamente á la temperatura de la ebulicion y se regenera fijándose 2 moléculas de agua, de ácido oxálico y de alcool metílico.

Absorve en abundancia el gas amoniaco seco, y se transforma en una hermosa materia blanca cristalizada, que corresponde al éter oxámico, formado en las mismas circunstancias por la accion recíproca del éter oxálico y del gas amoniaco y que es el *éter metiloxámico.*

Una disolucion alcoólica de amoniaco se conduce del mismo modo. Con el amoniaco acuoso, se obtiene espíritu de madera y oxámida.

La composicion del oxalato de metilo se representa por la fórmula:

$$C^{2}O^{3},C^{2}H^{3}O.$$

CLOROCARBONATO DE METILO.

§ 1079. Este éter se produce en circunstancias análogas á las que hemos descrito respecto de la produccion del compuesto correspondiente en la série alcoólica. En efecto, el espíritu de madera y el gas clorocarbónico reaccionan enérgicamente uno sobre otro. Volviendo á tratar el producto de la reaccion con agua, se separa un líquido oleoso, pesado, que se purifica por medio de lociones en agua: poniéndole en digestion sobre cloruro de cálcio y rectificándole con masicot. Es un líquido incoloro, de olor sofocante. Una disolucion acuosa de amoniaco, le descompone dando espíritu de madera y una materia cristalizada delicuescente que no es mas que éter *metilcarbámico.*

La composicion del clorocarbonato de metilo se espresa por la fórmula:

C^2ClO^2,C^2H^3O

es, como se vé, formiato de metilo, en que se...

ácido fórmico por cloro...

Se encuentra en los resíduos de los aguardientes de orujo una sustancia volátil, soluble en agua, muy trasparente y de olor agradable de frutos. Esta sustancia, como lo ha demostrado M. Chancel, á quien se debe su descubrimiento, dá por su contacto con los reactivos, productos que son enteramente semejantes á los que se derivan del alcool comun. Como solo puede obtenerse este producto en cantidades muy pequeñas, no se conoce, hasta ahora, mas que un número muy corto de éteres pertenecientes á esta série; sin embargo, se han obtenido resultados bastante marcados para admitir su existencia como compuesto distinto: asi es que tratándole por ácido sulfúrico concentrado se ha podido desprender un gas análogo al gas oleificante y que tiene todas las propiedades del propileno. Este mismo ácido sulfúrico se calienta cuando se mezcla con este líquido, y dá orígen á un producto enteramente semejante al ácido sulfovínico.

M. Berthellot ha reproducido recientemente el alcool propílico por medio del propileno, dirijiendo una corriente de este gas por ácido sulfúrico concentrado. El propileno es absorvido rápidamente con desprendimiento de calor; si se diluye el ácido en agua y se destila con carbonato de potasa, se obtiene un líquido de olor espirituoso que tiene todas las propiedades que M. Chancel indica en el producto sacado de los aguardientes de orujo.

Calentado con ácido sulfúrico y arena, se descompone produciendo propileno en abundancia: destilado con una mezcla de ácido sulfúrico y de ácidos acético, butírico ó benzóico, dá orígen á acetato, butirato y benzoato de propilo. Tratado por ácido clorídrico, dá, como el alcool, cloruro de propilo.

El líquido sacado de los resíduos del aguardiente de orujo y el que se obtiene directamente por medio del propileno, que vienen á confundirse por todas sus propiedades; poseen, pues, todos los caractéres de un alcool homólogo al alcool comun, y por esta razon se ha designado con el nombre de *alcool propílico*.

Su composicion se espresa por la fórmula:

$$C^6H^8O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Los diferentes éteres derivados de esta série, pueden representarse por medio de las fórmulas siguientes:

Cloruro de propilo.	C^6H^7Cl
Acetato de propilo.	$C^6H^7O,C^4H^3O^3$
Butirato de propilo.	$C^6H^7O,C^8H^7O^3$
Benzoato de propilo.	$C^6H^7O,C^{14}H^5O^3$
Acido sulfopropílico.	$C^6H^7O,2SO^3HO$
Sulfopropilato de barita.	$C^6H^7O,2SO^3BaO+2HO$
Acido propiónico.	$C^6H^5O^3,HO$

ALCOOL BUTÍLICO.

§ 1081. Este alcool, cuya existencia ha indicado M. Wurtz, se encuentra en cantidad mas ó menos notable en los alcooles brutos procedentes de la fermentacion de las melazas de remolacha. Rectificando este alcool, se obtiene al fin de la destilacion aceites que forman uno de los orígenes mas abundantes del alcool amílico. Cuando se rectifica este aceite bruto, se observa que en la mayor parte de los ejemplares, luego que el punto de ebulicion ha pasado de 100° se eleva con bastante uniformidad, hasta 132°: respecto de otros, por el contrario,

se observa que queda algun tiempo estacionario entre 108 y 114°. Siempre que uno de estos aceites brutos presenta la particularidad que acabamos de indicar, se puede estar seguros de que contiene cierta cantidad de alcool butílico.

Para aislar el alcool butílico, se somete el aceite bruto á destilaciones fraccionadas, separando todo lo que destila entre 105 y 115°. Para purificar este producto, se empieza por hervirle lo menos por 48 horas con una solucion concentrada de potasa caústica.

Al cabo de este tiempo se destila la mezcla y se recoje el alcool butílico impuro. Entonces se pone en contacto con la mitad de su peso de cal viva que le deshidrata; se destila, por último, y se rectifica de nuevo no recojiendo mas que lo que pasa de 108 á 110°.

Cuando está puro el alcool butílico, es un líquido incoloro y muy fluido. Su olor se asemeja al del alcool amílico; sin embargo, es menos penetrante y mas vinoso. Hierve á 109°: su densidad es 0,803 á 18°. La densidad de su vapor es igual á 2,565.

El alcool butílico se inflama aproximándole un cuerpo encendido y arde con una llama muy viva. Se disuelve en cerca de diez veces su peso de agua á la temperatura ordinaria. Cuando se añade á esta solucion cloruro de cálcio, sal marina, ú otra sustancia cualquiera soluble en agua, se separa de ella el alcool nuevamente y forma en la superficie del líquido una capa oleosa. Disuelve el cloruro de cálcio y constituye con esta sal una combinacion cristalizable.

El potásio y el sódio obran vivamente sobre el alcool butílico con auxilio de un calor suave; se desprende hidrógeno en abundancia y se obtienen productos cristalizados que no difieren del alcool butílico mas que por la sustitucion de 1 equivalente de potásio ó de sódio, á otro de hidrógeno. La formacion de estos productos puede esplicarse por medio de las ecuaciones siguientes:

$$C^8H^{10}O^2+K=H+C^8H^9KO^2$$

$$C^8H^{10}O^2+Na=H+C^8H^9NaO^2$$

La cal potasada calentada á 250° con alcool butílico, produce un desprendimiento abundante de hidrógeno: formándose al mismo tiempo una cantidad proporcional de butirato de potasa. Esta reaccion es análoga á la que producen los alcooles vínico y metílico; asi como tambien los alcooles de un grado superior al butílico.

El ácido sulfúrico reacciona vivamente sobre el alcool butílico; si se añade en pequeñas porciones, teniendo cuidado de evitar que se caliente el líquido, se obtiene un compuesto que corresponde por su composicion y por sus propiedades al ácido sulfovínico y que por esta razon designaremos con el nombre de *ácido sulfobutílico*. Este compuesto forma con las bases sales cristalizables que presentan las analogías mas marcadas con los sulfovinatos.

Si no se ha verificado la mezcla de ácido sulfúrico y alcool butílico con las precauciones que acabamos de indicar; se calienta demasiado, toma color y el calor producido por la reaccion es bastante intenso para que se desprenda ácido sulfuroso y se formen hidrógenos carbonados por la deshidratacion completa del alcool butílico. Estos carburos de hidrógeno forman al cabo de cierto tiempo una capa incolora y clara en la superficie del líquido viscoso y de color.

Es fácil recojerlos con una bombilla; la análisis demuestra que contienen carbon é hidrógeno en la proporcion de equivalente á equivalente y son probablemente poliméricos del buteno, C^8H^8.

El cloruro de cinc se disuelve en proporciones considerables en el alcool butílico dando un líquido siruposo. Calentando este alcool en presencia de un esceso de cloruro, se desprenden productos gaseosos y líquidos: los gases son una mezcla de buteno y de hidruro de butilo: los productos líquidos constituyen diferentes hidrógenos carbonados.

§ 1082. El percloruro de fósforo obra con mucha energía sobre el alcool bu-

tílico: se desprende á la vez cloróxido de fósforo y cloruro de butilo. Sometido el producto bruto á una nueva rectificacion. no recojiendo mas que lo que pase de 100 y lavando este último producto con agua, se obtiene un líqui'o de olor etéreo que constituye el cloruro de butilo. Este mismo producto puede tambien obtenerse por la accion del ácido cloridrico sobre el alcool butílico.

El bromuro y el yoduro de fósforo, se conducen respecto del alcool butílico del mismo modo que el cloruro de potasio: obteniéndose asi bromuro y yoduro de butilo.

El cloruro de butilo reaccionando sobre disoluciones alcoólicas de monosulfuro de potásio y de sulfidrato de sulfuro, dá en el primer caso cloruro de potásio y sulfuro *de butilo* y en el segundo cloruro de potásio y *mercaptan butílico*.

§ 1083. Por medio de la accion del yoduro de butilo sobre las sales de plata, M. Wurtz, á quien se debe el descubrimiento de estos interesantes productos, se ha procurado un gran número de éteres compuestos, cuya preparacion y propiedades no describiremos aqui contentándonos con resumirlas formando un cuadro.

El yoduro de butilo obra rápidamente á 100° sobre una disolucion alcoólica de amoniaco: operando en una vasija tapada y del mismo modo que con el yoduro de etilo se obtiene una série de amoniacos compuestos.

Los diferentes éteres pertenecientes á esta série, pueden representarse por medio de las fórmulas siguientes:

Alcool butílico.	$C^8H^{10}O^2$	=4 vol. vap.
Eter butílico.	$C^{16}H^{20}O^2$	=4 vol. vap.
Cloruro de butilo.	C^8H^9Cl	=4 vol. vap.
Bromuro de butilo. . . .	C^8H^9Br	=4 vol. vap.
Yoduro de butilo.	C^8H^9I	=4 vol. vap.
Cianuro de butilo.	C^8H^9Cy	=4 vol. vap.
Acetato de butilo.	$C^8H^9O,C^4H^3O^3$	=4 vol. vap.
Butirato de butilo. . . .	$C^8H^9O,C^8H^7O^3$	=4 vol. vap.
Acido sulfobutílico. . . .	$C^8H^9O,2SO^3,HO$	»

ACEITE DE PATATAS Ó ALCOOL AMÍLICO.

§ 1084. En la fermentacion del azúcar verificada en gran escala, se forman diferentes sustancias que tienen propiedades análogas al alcool de vino, entre las que figura un líquido oleoginoso á que se dá el nombre de *alcool amílico*.

Este compuesto se estrae principalmente de los aguardientes de patatas, de remolachas ó de orujo de uva, destilando estos productos y recojiendo aparte las últimas porciones cuando empiezan á pasar lechosas. En este caso el alcool amílico es todavía muy impuro, contiene agua y alcool comun y en ciertas circunstancias otros alcooles de composicion mas sencilla. Para privarle de ellos se agita repetidas veces con agua, se decanta el aceite que sobrenada, se deseca sobre cloruro de cálcio, despues se rectifica, no recojiendo el producto hasta que cuando el termómetro marca 132°.

§ 1085. Purificado asi el alcool amílico, es un aceite volátil, incoloro, muy fluido, de sabor ácre y urente y de un olor enteramente característico, que escita fuertemente la tos. Sus vapores obran mas vivamente aun sobre los órganos respiratorios. Se inflama aproximándole un cuerpo encendido y arde con una llama de color azul muy puro. Su densidad es 0,818 á 15°, la de su vapor es igual á 3,147. Hierve regularmente á la temperatura de 132°.

Haciendo pasar su vapor por un tubo de porcelana calentado al rojo, se descompone dando diversos carburos de hidrógeno, en cuyo número se cuenta el propileno.

Conservado en frascos mal tapados, atrae lentamente el oxígeno y se con-

vierte gradualmente en ácido valeriánico. Esta transformacion es mucho mas rápida cuando se hace intervenir negro de platino.

El cloro ataca vivamente el alcool amílico, dando origen á productos que se han estudiado poco: lo mismo sucede con el bromo.

El percloruro de fósforo obra con mucha energía sobre el alcool amílico, produciéndose *cloruro de amilo* y cloróxido de fósforo, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$PhCl^5 + C^{10}H^{12}O^2 = PhCl^3O^2 + ClH + C^{10}H^{11}Cl$$

El protocloruro de fósforo dá por su reaccion fosfito de amilo, cloruro de amilo y ácido clorídrico.

El bromuro y el yoduro de fósforo se conducen de un modo análogo, dando bromuro y yoduro de amilo. El primero hierve á la temperatura de 120°, el segundo á la de 146°.

El ácido sulfúrico concentrado, disuelve con facilidad el alcool amílico, desarrollando calor y tiñéndose de color rojo pardo. Si se emplean las materias en proporciones convenientes, añadiendo agua no se separa del líquido ninguna materia oleosa: esta última, saturada por carbonato de barita, dá una sal que cristaliza en forma de escamas nacaradas, cuya composicion es análoga á la del sulfovinato de barita y que por esta razon se designa con el nombre de *sulfamilato de barita*. Descompuesta esta sal por una cantidad conveniente de ácido sulfúrico, deja en libertad el *ácido sulfamílico* que por su union con las bases forma sales definidas y cristalizables, cuya composicion se espresa por la fórmula general:

$$2SO^3, C^{10}H^{11}O, MO.$$

Haciendo obrar en caliente ácido sulfúrico concentrado sobre alcool amílico, se desprende ácido sulfuroso; al mismo tiempo que pasa en la destilacion un aceite muy complejo que contiene óxido de amilo, amileno y otros diferentes carburos de hidrógenos poliméricos.

El ácido fosfórico anhidro dá orígen, por su reaccion sobre el alcool amílico, á productos análogos.

El ácido clorídrico concentrado disuelve el alcool amílico y le transforma bajo la influencia del calor en cloruro de amilo.

El ácido azótico, segun su concentracion y la temperatura de la mezcla, dá sustancias de naturaleza muy variable; asi es que se obtiene nitrito ó nitrato de amilo, ácido valeriánico, valerianato de amilo, hidruro de valerilo, etc.

Los ácidos oxálico, tártrico y cítrico, calentados en vasijas tapadas con alcool amílico, se eterifican.

Calentado con cal potasada á una temperatura de 220°, el alcool amílico se convierte enteramente en ácido valeriánico, desprendiéndose al mismo tiempo hidrógeno. Fácil es esplicar esto por medio de la ecuacion siguiente:

$$C^{10}H^{12}O^2 + KO,HO = C^{10}H^9O^3,KO + 4H$$

El potasio obra vivamente sobre el alcool amílico con auxilio de un calor suave; se desprende hidrógeno y se obtiene una combinacion cristalizada que no difiere del mismo alcool amílico mas que en que 1 eq. de hidrógeno se halla reemplazado por otro de potásio. El sódio se conduce exactamente del mismo modo.

La reaccion se esplica por medio de la ecuacion

$$C^{10}H^{12}O^2 + K = C^{10}H^{11}O^2 + H.$$

Una mezcla de ácido sulfúrico, de alcool amílico y de acetato, de butirato, de benzoato de potasa, produce por destilacion acetato, butirato, benzoato de amilo que se purifica por procedimientos análogos á los que hemos indicado respecto de sus homólogos de la série vínica.

§ 1086. Como se vé, por la accion de los diversos reactivos sobre el alcool amílico, podemos procurarnos una série de compuestos que presentan las analogías mas marcadas con los que resultan de la accion recíproca de las mismas

sustancias y del alcool comun. No entrarémos aquí en ningun detalle relativamente al método de preparacion y á la descripcion de las propiedades de estos diferentes productos, porque no tendriamos mas que repetir, en cierto modo, lo que hemos dicho respecto de los numerosos derivados del alcool y del espíritu de madera, y nos contentarémos con resumir en la tabla siguiente los principales derivados de la série amílica que hemos descrito M. Balard y yo en memorias especiales, manifestando las fórmulas que representan la composicion.

	EQUIVALENTE.	PUNTO DE EBULICION.
Alcool amílico.	$C^{10}H^{12}O^{2}$	=4 vol. vap. á 132°.
Oxido de amilo.	$C^{20}H^{22}O^{2}$	=4 vol. vap. á 176°.
Cloruro de amilo.	$C^{10}H^{11}Cl$	=4 vol. vap. á 100°.
Bromuro de amilo.	$C^{10}H^{11}Br$	=4 vol. vap. á 120°.
Yoduro de amilo.	$C^{10}H^{11}I$	=4 vol. vap. á 146°.
Sulfuro de amilo.	$C^{20}H^{22}S^{2}$	=4 vol. vap. á 216°.
Mercaptan amílico.	$C^{10}H^{12}S^{2}$	=4 vol. vap. á 125°.
Azoito de amilo.	$C^{10}H^{11}O,AzO^{3}$	=4 vol. vap. á 92°.
Azoato de amilo.	$C^{10}H^{11}O,AzO^{5}$	=4 vol. vap. á 148°.
Borato de amilo.	$3C^{10}H^{11}O,BoO^{3}$	=4 vol. vap. á 272°.
Valerato de amilo.	$C^{10}H^{11}O,C^{10}H^{9}O^{3}$	=4 vol. vap. á 196°.
Caproato de amilo.	$C^{10}H^{11}O,C^{12}H^{11}O^{3}$	=4 vol. vap. á 211°.
Oxalato de amilo.	$C^{20}H^{22}O^{2},C^{4}O^{6}$	=4 vol. vap. á 260°.
Acido sulfamílico.	$C^{10}H^{11}O,2SO^{3}.HO$	»
Sulfoamilatos	$C^{10}H^{11}O,2SO^{3},MO$	»
Ac. amilfosforoso	$(C^{10}H^{11}O,2HO)PhO^{3}$	»
Acido xantamílico.	$C^{10}H^{11}O,2CS^{2},HO$	»
Xantamilatos.	$C^{10}H^{11}O,2CS^{2},MO$	»

ALCOOL CAPRÍLICO.

§ 1087. Esta sustancia, cuyo descubrimiento se debe á M. Bouis, se produce por la accion de una lejía concentrada de potasa sobre aceite de ricino, y resulta de la descomposicion del ácido ricinoléico, que combinado con la glicerina constituye la parte principal de este aceite.

Sometiendo la mezcla á la accion del calor en una retorta de vidrio, se desprende un gas que es hidrógeno puro y se condensa en el recipiente un aceite volátil que es *alcool caprílico*; mientras que queda por resíduo en la retorta sebato de potasa. La ecuacion siguiente esplica perfectamente esta reaccion

$$C^{36}H^{34}O^{6}+2(KO,HO)=C^{20},H^{16}O^{6},2KO+C^{16}H^{18}O^{2}+2H.$$

Si la temperatura se eleva mas, se desprende mayor proporcion de hidrógeno y en este caso se obtiene aldehida caprílica: lo cual esplica las divergencias que han notado diversos esperimentadores respecto de la composicion y propiedades de esta sustancia.

Cuando está puro el alcool caprílico, es un líquido incoloro, oleoginoso, que presenta los caractéres de los aceites esenciales, insoluble en agua, soluble en alcool y éter. Su olor es aromático y agradable: su densidad es 0,823, á 19°: la de su vapor es igual á 4,50. Hierve regularmente á 184°: arde con una llama blanca muy luminosa. El alcool caprílico espuesto al aire, toma color amarillo y se acidifica: la presencia del negro de platino hace mas activa esta oxidacion.

El cloruro de cálcio se disuelve en alcool caprílico y produce muy hermosos cristales, que el calor ó el agua descomponen, regenerando el cloruro de cálcio y el alcool.

El cloruro de cinc fundido se disuelve en gran abundancia en el alcool ca-

prílico con auxilio de un calor suave. Bajo la influencia de una temperatura mas elevada, se desprende un aceite volátil, muy claro, formado casi esclusivamente de caprileno.

El ácido sulfúrico concentrado disuelve en frio el alcool caprílico, tiñéndose de color rojo. En esta circunstancia se produce un ácido correspondiente al ácido sulfovínico. Este último, neutralizado por los carbonatos de cal, de barita ó de plomo, dá orígen á compuestos que cristalizan con la mayor facilidad.

Aplicando el calor á la mezcla de ácido sulfúrico y de alcool caprílico, se produce una gran cantidad de caprileno.

El ácido azótico ejerce una accion variable sobre el alcool caprílico, segun su grado de concentracion: cuando está muy diluido le transforma enteramente en ácido caprílico: si está mas concentrado, dá orígen á toda la série de ácidos que se forman por la accion recíproca del ácido azótico y de los cuerpos grasos.

La cal potasada le transforma bajo la influencia de una temperatura conveniente en ácido caprílico. Por último, los ácidos, por su reaccion sobre el alcool caprílico, dan orígen á una série de productos que corresponden á los éteres compuestos formados por la accion recíproca de estos mismos ácidos y de alcool.

La composicion del alcool caprílico se espresa por la fórmula:

$$C^{16}H^{18}O^{2}=4 \text{ vol. vap.}$$

ETAL Ó ALCOOL CÉTICO.

§ 1088. Este producto se obtiene por la saponificacion de la esperma de ballena, sustancia que se encuentra en el cerebro del cachalote y de otros muchos cetáceos. En efecto, esta esperma de ballena no es mas que un éter compuesto de la série que nos ocupa, capaz de fraccionarse bajo la influencia de las bases fijando 2 eq. de agua, en alcool cético y en un ácido graso, que se une á la materia alcalina.

La saponificacion de la esperma de ballena se verifica rápidamente, sea tratando esta sustancia con auxilio del calor con potasa sólida, humedecida con un poco de agua ó por una disolucion alcoólica de esta base. Cuando está terminada la saponificacion, se trata la materia con agua y despues con ácido clorídrico en lijero esceso. El etal y los aceites grasos que quedan libres, forman en la superficie una capa oleosa que se separa por decantacion.

Se hierve este producto bruto con una mezcla de cal ó de barita y agua y de este modo se obtiene una mezcla de sal barítica ó caliza y de etal, que son completamente insolubles en agua. Purificada esta mezcla por medio de repetidas lociones con este líquido, se trata con alcool hirviendo que disuelve fácilmente el etal sin tocar al jabon térreo; se evapora la disolucion alcoólica hasta sequedad; se trata con éter: se filtra y despues se abandona la disolucion á la evaporacion, obteniendo asi etal perfectamente puro.

Preparado asi el etal es una masa blanca, sólida y cristalina que se funde á los 49° y que destila á una temperatura muy elevada. Enfriándola lentamente cristaliza en láminas brillantes. Una disolucion alcoólica hirviendo le abandona por enfriamiento en forma cristalina. Es insoluble en agua, pero se disuelve fácilmente en alcool y éter, sobre todo con auxilio del calor. No tiene sabor ni olor. Calentado con cal potasada á la temperatura de 200 á 220°, desprende hidrógeno y se transforma en ácido etálico.

El ácido sulfúrico le disuelve con auxilio de un calor suave dando orígen á un compuesto soluble en agua, susceptible de formar con las bases, sales definidas y cristalizables que se designan con el nombre de *sulfo-cetatos*. El percloruro de fósforo obra vivamente sobre el etal, desprendiéndose á la vez cloróxido de fósforo y cloruro de cetilo, como tambien ácido clorídrico.

La reaccion puede espresarse por la ecuacion:

$$C^{32}H^{34}O^{2}+PhCl^{5}=PhCl^{3}O^{2}+C^{32}H^{33}Cl+ClH.$$

El ácido fosfórico anhidro fracciona el etal, bajo la influencia del calor, en ceteno y en agua, como lo espresa la ecuacion

$$C^{32}H^{34}O^{2}+PhO^{5}=PhO^{5}+2HO+C^{32}H^{32}.$$

La composicion del etal se representa por la fórmula:

$$C^{32}H^{34}O^{2}=4 \text{ vol. vap.}$$

ALCOOL CERÍLICO.

§ 1089. Cuando se derrite la cera de China con potasa cáustica, esta última se divide en dos productos como la esperma de ballena, formándose una combinacion de potasa con un ácido graso particular á que se dá el nombre de *ácido cerótico*, mientras que se separa una materia neutra que constituye el alcool cerílico: se descompone el jabon por un ácido mineral, se lava la materia grasa, despues se hierve con barita y de este modo se obtiene una mezcla de cerotato barítico de alcool cerílico. Apurando este último con alcool ó éter, se aisla el alcool cerílico en estado de pureza.

Purificado por medio de varias cristalizaciones, este producto presenta el aspecto de la cera y se funde á 97°.

Calentado á mas de 200° con cal potasada, se transforma en cerotato alcalino desprendiéndose hidrógeno.

El ácido sulfúrico concentrado le disuelve, produciendo ácido sulfocerótico.

Destilado con ácido fosfórico anhidro, se fracciona en agua y en *ceróteno*,

La composicion del alcool cerílico se representa por la fórmula:

$$C^{54}H^{56}O^{2}.$$

ALCOOL MELÍSICO.

§ 1090. Este compuesto se obtiene por la accion de la potasa fundente sobre la miricina, y presenta con el alcool melísico las mismas relaciones que la esperma de ballena respecto del etal. Se descompone el jabon formado por el ácido clorídrico y se pone á hervir la materia que sobrenada con barita y cal; obteniéndose de este modo una mezcla de alcool melísico y de jabon calizo ó barítico: esta mezcla se lava, se deseca y despues se apura por éter ó alcool hirviendo. La disolucion alcoólica ó etérea abandona el alcool melísico por evaporacion.

Cuando está puro es una sustancia cristalina de lustre sedoso. Se funde á 85°. Destilándola hasta sequedad, la mayor parte pasa sin alteracion y una porcion se descompone en agua y en hidrocarburo sólido.

Calentado con cal potasada, el alcool melísico se transforma en melisato alcalino, desprendiendo hidrógeno como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$C^{60}H^{62}O^{2}+KO,HO=C^{60}H^{59}O^{3}KO+4H.$$

El ácido sulfúrico reaccionando sobre el alcool melísico, dá orígen á un producto análogo al ácido sulfovínico.

El ácido fosfórico anhidro le descompone en agua y en una série de hidrocarburos poliméricos del gas oleificante.

La composicion del alcool melísico se representa por la fórmula:

$$C^{60}H^{62}O^{2}.$$

§ 1091. Examinando rápidamente el alcool y sus homólogos, espíritu de madera, aceite de patatas, etc., se observa el hecho notable de que partiendo del alcool mas sencillo y subiendo hasta el mas complejo, los puntos de ebulicion de estos productos son sensiblemente equidistantes y difieren entre sí cerca de 18°, de tal modo que podrá deducirse con la mayor facilidad del punto de ebulicion del alcool vínico, el de uno de los términos homólogos de la série,

añadiendo á este punto de ebulicion el número constante 18, multiplicado por el que representa el intervalo que separa este alcool del alcool comun. En efecto, la esperiencia ha demostrado que los alcooles butírico, amílico, caprílico, hierven á 112, 132 y 184°: luego partiendo del alcool, cuyo punto de ebulicion es de 78°, deberemos tener:

Para el primero. . . .	$78+2\times18=78+36=114$
Para el segundo. . . .	$78+18\times3=78+54=132$
Para el tercero. . . .	$78+18\times6=78+108=186$

números que, como se vé, se confunden sensiblemente con los que produce la esperiencia directa.

Esta diferencia de 18° en el punto de ebulicion que se observa pasando de un término cualquiera al siguiente, se halla igualmente cuando se comparan los éteres compuestos pertenecientes á dos séries homólogas; asi es que, mientras que el acetato de metilo hierve hácia los 57 á 58°, el acetato de etilo lo verifica á los 74: mientras que el butirato de metilo hierve á 102°, el butirato de etilo lo hace á los 119: parece, pues, resultar de aquí que la introduccion de una molécula de carburo de hidrógeno C^2H^2 produce una elevacion de temperatura de cerca de 18°. En la próxima leccion, en que estudiaremos los ácidos derivados de los diferentes alcooles que hemos examinado en esta, veremos que entre estos compuestos existe una equidistancia casi semejante.

El punto de ebulicion de cada término de esta série difiere, en efecto, 20° y 40° del del alcool que le corresponde. Se observa igualmente entre un éter compuesto $C^mH^mO^4$ y su ácido isomérico, una diferencia de 80 á 82°: así es que el éter acético

$$C^8H^8O^4=C^4H^3O^3,C^4H^5O=4 \text{ vol. vap.}$$

que hierve á 74°, su isomérico el ácido butírico

$$C^8H^8O^4=4 \text{ vol. vap.}$$

hierve á 160 grados.

M. Hermann Kopp, á quien se deben estas curiosas investigaciones, ha indicado igualmente relaciones muy interesantes que se refieren á las densidades de los éteres en estado líquido. Segun este sábio, el volúmen atómico de un ácido orgánico es poco mas ó menos 534 unidades más pequeño que el volúmen atómico del éter que se deriva de la accion de este ácido sobre el alcool vínico. De aquí se deduce que por medio de esta ley, se puede calcular la densidad de un éter, cuando se conoce la del ácido correspondiente y recíprocamente. En cuanto á los éteres derivados del alcool metílico, el volúmen atómico sería cerca de 300 unidades menor que el del éter. De donde resulta que el volúmen atómico de todo éter derivado del alcool, es superior en 234 unidades al de la combinacion metílica correspondiente.

---

§ 1092. Al lado de los alcooles que componen la série homóloga tan curiosa que acabamos de describir, debe colocarse un compuesto que, teniendo con ellos un gran número de propiedades comunes, presenta no obstante diferencias en su modo de conducirse. A este producto, que hemos llegado á aislar recientemente M. Hofmann y yo, le hemos dado el nombre de *alcool acrílico*, porque, en efecto, viene á referirse á él, la acroleina y el ácido acrílico que están respecto de esta sustancia en las mismas relaciones que la aldehida y el ácido acético respecto del alcool vínico.

Este alcool se obtiene por un procedimiento muy sencillo que consiste en hacer obrar el propileno yodado

$$C^6H^5I$$

disuelto en éter, sobre oxalato de plata. La accion es rápida bajo la influencia

del calor: se deposita yoduro de plata, mientras que el éter retiene en disolucion oxalato de acrilo, resultado que se esplica fácilmente por medio de la ecuacion:

$$C^2O^3,AgO+C^6H^5I=AgI+C^2O^3,C^6H^5O.$$

Bajo la influencia del amoniaco, el producto se trasforma en oxamida, dejando en libertad el alcool acrílico. En efecto, tenemos:

$$C^2O^3,C^6H^5O+AzH^3=C^2O^2,AzH^2+C^6H^5O,HO.$$

Oxal. de acrilo. Oxamida. Alc. acrílico.

§ 1095. Es un líquido incoloro y dotado de gran movilidad, soluble en todas proporciones en el agua. Su olor se parece algo al de la mostaza. Hierve á 103°. Tratado por el potasio desprende hidrógeno, y se trasforma en una sustancia gelatinosa que corresponde al alcool potasado. Esta materia es atacada con energía por el yoduro acrílico, dando orígen á éter acrílico, al mismo tiempo que se deposita yoduro de potasio.

En efecto, tenemos

$$C^6H^5KO^2+C^6H^5I=IK+C^{12}H^{10}O^2.$$

Eter acrílico.

Destilando el alcool acrílico con el cloruro, el bromuro ó el yoduro de fósforo, se producen con la mayor facilidad los éteres clorídrico, bromídrico y yodídrico de esta série.

El alcool acrílico se disuelve en frio sin tomar color en el ácido sulfúrico concentrado al máximum, y dá un ácido copulado perfectamente análogo al sulfovínico que forma con las bases compuestos cristalizables que se pueden representar por la fórmula general

$$2SO^3,C^6H^5O,MO.$$

El alcool acrílico es atacado vivamente por los reactivos oxidantes. Una mezcla de ácido sulfúrico y de bicromato de potasa, actúa con estremada violencia sobre este cuerpo, y los productos que resultan de esta accion son acroleina y ácido acrílico. El negro de platino produce la misma trasformacion. El yoduro de acrilo obra con energía sobre la mayor parte de las sales de plata, á veces aun en frio, produciendo yoduro de plata y el éter correspondiente al ácido de cada una de estas sales. Asi es que, destilando una mezcla de yoduro de acrilo con acetato, butirato, benzoato y cianato de plata, se obtiene el acetato, el butirato, el benzoato y el cianato de acrilo. Este último es un líquido muy trasparente que hierve á los 82°, de olor fuerte y penetrante, análogo al del éter ciánico, y que escita en alto grado el lagrimeo. Cuando se mezcla con amoniaco este compuesto, se calienta lijeramente, desaparece con prontitud y el líquido dá, por evaporacion, una hermosa sustancia cristalizada, que no es mas que la urea acrílica.

Tenemos, en efecto,

$$C^2AzO,C^6H^5O+AzH^3=C^8H^8Az^2O^2.$$

Cianato de acrilo. Urea acrílica.

Este mismo cianato de acrilo se solidifica completamente cuando se calienta con agua, produciendo un cuerpo cristalizado conocido hace ya mucho tiempo con el nombre de *sinapolina*, y que no es mas que la diacrilurea. Su formacion se esplica por la ecuacion:

$$2(C^8H^5AzO^2)+2HO=C^{14}H^{12}Az^2O^2+2CO^2.$$

Cianato de acrilo. Sinapolina.

Este cianato acrílico se descompone hirviéndole con una lejía concentrada de potasa, al modo del ácido ciánico y del éter ciánico, dando orígen á bases amoniacales, entre las que figura la acrilamina. El yoduro de acrilo, tratado por el sulfuro de potasio, el sulfidrato de sulfuro y el sulfocianuro de potasio, dá el sul-

furo, el sulfidrato y el sulfocianuro de acrilo: el primer y el tercer término no son mas que la esencia de ajo y la de mostaza, que se reproducen así artificialmente con la mayor facilidad.

En el cuadro siguiente se manifiestan los diversos términos conocidos de esta notable série:

Alcool acrílico.	$C^6H^6O^2$.	$=4$ vol. vap.
Eter acrílico	$C^{12}H^{10}O^2$.	»
Eter etilacrílico	$\left\{ \begin{matrix} C^6H^5O^2 \\ (C^4H^5) \end{matrix} \right\}$	»
Cloruro de acrilo	C^6H^5Cl	»
Bromuro de acrilo	C^6H^5Br.	»
Yoduro de acrilo	C^6H^5I.	»
Sulfuro de acrilo (esencia de ajo). . . .	$C^{12}H^{10}S^2$.	»
Sulfidrato de sulfuro (mercaptan acrílico)	C^6H^5S,HS. . . .	»
Sulfocianuro de acrilo (esencia de mostaza)	C^6H^5S,C^2AzS . .	»
Cianato de acrilo.	C^6H^5O,C^2AzO.. . .	»
Carbonato de acrilo	C^6H^5O,CO^2 . . .	»
Acetato de acrilo.	$C^6H^5O,C^4H^3O^3$. .	»
Butirato de acrilo.	$C^6H^5O,C^8H^7O^3$. .	»
Benzoato de acrilo.	$C^6H^5O,C^{14}H^5O^3$.	»
Oxalato de acrilo.	C^6H^5O,C^2O^3	»
Acido sulfo-acrílico.	$C^6H^5O,2SO^3,HO$.	»
Acroleina (aldehida acrílica).	$C^6H^4O^2$.	»
Acrileno (propileno).	C^6H^6	»
Azoturo de acrilo (acrilamina).	C^6H^7Az.	»
Urea acrílica.	$C^8H^8Az^2O^2$.	»
Diacrilurea (sinapolina).	$C^{14}H^{12}Az^2O^2$. . .	»
Urea acrílica sulfurada (thiosinamina). .	$C^8H^8Az^2S^2$. . . .	»

El alcool acrílico, cuya historia acabamos de trazar rápidamente, forma el tercer término de una série paralela á la que comprende el alcool y que se puede representar por la fórmula general

$$C^{2n}H^{2n}O^2.$$

Los ensayos intentados con el bromuro de amileno nos permiten esperar próximamente la realizacion del alcool angélico.

$$C^{10}H^{10}O^2=4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1094. Existen, por último, otra clase de alcooles muy interesantes, que se forman por la accion recíproca de la aldehida correspondiente y de una disolucion alcoólica de potasa, bajo la influencia de un calor suave. Así es que los hidruros de benzoilo y de cumilo, se trasforman, cuando se ponen en estas circunstancias, en *alcooles benzóico* y *cumínico*; y además se produce una proporcion equivalente de ácidos benzóico y cumínico. Estas trasformaciones pueden esplicarse claramente por medio de las ecuaciones siguientes:

$$2\underbrace{(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Hidr. de benzoilo.}}+KO,HO=C^{14}H^5O^3,KO+\underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Alc. benzóico.}}$$

$$2\underbrace{(C^{20}H^{12}O^2)}_{\text{Hidr. de cumilo.}}+KO,HO=C^{20}H^{11}O^3,KO+\underbrace{C^{20}H^{14}O^2}_{\text{Alc. cumínico.}}.$$

Estos alcooles se fraccionan bajo la influencia de los reactivos en productos análogos á los que produce el alcool comun: la única diferencia consiste en que su molécula es mas compleja, y por lo tanto, en la mayor dificultad en realizar estas combinaciones.

LECCION QUINCUAGÉSIMA-SEGUNDA.

ÁCIDOS VOLÁTILES DERIVADOS DE LOS ALCOOLES POR OXIDACION.

Ácidos volátiles con 4 equivalentes de oxígeno derivados del alcool vínico y de sus homólogos $C^{2m}H^{2m+2}$.—Acido fórmico.—Acido acético.—Acido propiónico.—Acido butírico.—Acido valeriánico.—Acido capróico.—Acido oenantílico.—Acido caprílico.—Acido pelargónico.—Acido rútico.—Acido etálico ó palmítico.—Acido margárico.—Acido esteárico.—Acidos volátiles de 4 equivalentes de oxígeno derivados de los alcooles representados por la fórmula general $C^{2m}H^{2m}O^{2}$.—Acido acrílico.—Acido angélico.—Acidos oléico y elaídico.—Acidos aromáticos.—Acido benzóico.—Acido tóluico.—Acido cumínico.—Acido salicílico.—Consideraciones sobre los ácidos anhidros.

§ 1095. A cada alcool corresponde un ácido particular que se diferencia solo en dos moléculas de hidrógeno de menos y dos de oxígeno de mas. La conversion de cada alcool en su ácido correspondiente, puede verificarse por medio de dos métodos generales. El primero consiste en poner en presencia los vapores de alcool y oxígeno atmosférico bajo la influencia del negro de platino, de ciertos cuerpos porosos ó de fermentos particulares: en la segunda se hace obrar la cal potasada sobre el alcool á una temperatura de 200 á 240°. Estas dos reacciones pueden esplicarse por medio de las ecuaciones siguientes:

$$C^mH^{m+2}O^2+4O+Pt=Pt+2HO+C^mH^mO^4$$
$$C^mH^{m+2}O^2+(KO,HO)=C^mH^{m-1}O^3,KO+4H.$$

Vamos á examinar sucesivamente estos diferentes ácidos, dedicándoles tanta mayor atencion, cuanta mas importancia tengan.

ÁCIDO FÓRMICO.

§ 1096. Este ácido, indicado por Margraff á mediados del siglo pasado, no se conoció bien hasta los trabajos de Berzelius, Gobel y Dabereiner. Se encontró por primera vez en las hormigas rojas, de las que lleva su nombre.

Puede obtenerse destilando estos insectos con agua, saturando el líquido ácido, recojido en el recipiente con carbonato de sosa, evaporándolo hasta sequedad y destilando la sal con ácido sulfúrico diluido en su peso de agua.

Este método es imperfecto y no dá, por otra parte, mas que una pequeña cantidad de productos. En el dia se prepara más cómodamente haciendo obrar una mezcla de ácido sulfúrico y de peróxido de manganeso ó de ácido

sulfúrico y de bicromato de potasa sobre un gran número de sustancias orgánicas, tales como los ácidos tártrico, cítrico, la manita, el azúcar, la goma, el almidon, etc.

La destilacion seca del ácido oxálico produce igualmente ácido fórmico: pero de todos los medios que es posible poner en práctica para obtener este ácido, el mejor es, sin contradiccion, el que ha publicado recientemente M. Berthelot, que consiste en someter à la accion de un calor suave una mezcla de ácido oxálico y de glicerina.

M. Berthelot propone operar del modo siguiente:

Se introducen en una retorta de capacidad de 2 á 3 litros

1 quilógramo de ácido oxálico del comercio,
1 quilógramo de glicerina siruposa,
100 á 200 gr. de agua.

Se adapta un recipiente á la retorta y se calienta esta última con algunas áscuas, teniendo cuidado de que no pase de la temperatura de 100°. Bien pronto se declara una viva efervescencia y se desprende el ácido carbóníco puro. Al cabo de doce ó quince horas, poco mas ó menos, se ha descompuesto todo el ácido oxálico: la mitad de su carbono se ha desprendido en forma de ácido carbónico, una pequeña cantidad de agua cargada de ácido fórmico ha destilado, mientras que casi la totalidad de este ácido queda en la retorta disuelto en la glicerina que no se ha alterado.

Se echa entonces en la retorta medio litro de agua: despues se destila reemplazando este líquido á medida que se volatiliza, y se continúa la operacion hasta haber recojido 6 á 7 litros de este líquido destilado. Al llegar á este punto, la totalidad del ácido fórmico ha pasado al recipiente: se trata con carbonato de plomo, despues se hace cristalizar el formiato y se descompone en seguida por ácido sulfídrico.

Tres quilógramos de ácido oxálico del comercio han dado por este procedimiento 1 qui. ,05 de ácido fórmico en su máximum de concentracion, resultado que se confunde sensiblemente con el que indica la teoría.

El ácido cianídrico puede tambien transformarse en ácido fórmico bajo la influencia del agua y de los ácidos enérgicos, como lo espresa la ecuacion siguiente. En efecto, tenemos:

$$C^2AzH + \bar{A},HO + 4HO = \bar{A},AzH^4O + C^2HO^3,HO.$$

Las bases alcalinas se conducen de un modo análogo.

Por último, hace muy poco que M. Berthelot ha reconstituido enteramente el ácido fórmico, calentando por espacio de muchos dias en balones de $^1/_2$ litro de capacidad cerrados á la lámpara, óxido de carbono con hidrato de potasa ligeramente humedecido. Al cabo de sesenta horas se ha absorvido enteramente el óxido de carbono y se ha transformado completamente en ácido fórmico. En efecto, tenemos:

$$C^2O^2 + 2HO = C^2H^2O^4.$$

§ 1097. El ácido fórmico tiene un olor picante, ágrio, semejante al de las hormigas cuando se las irrita: solo se conoce unido con una molécula de agua. En este estado es líquido, incoloro, fuertemente ácido y muy corrosivo: echando una gota en la superficie de la piel, se produce bien pronto una ampolla llena de un pus viscoso. Hierve á 100° como el agua. Su densidad es igual á 1,117.

El ácido fórmico reduce por la ebulicion los nitratos de mercurio y de plata desprendiendo ácido carbónico.

Los ácidos oxigenantes convierten el ácido fórmico en agua y ácido carbónico; el ácido sulfúrico le descompone, desprendiendo óxido de carbono puro. Tendremos, pues:

$$SO^3,HO + C^2HO^3,HO = SO^3,3HO + C^2O^2.$$

El ácido fórmico descompone el acetato de plomo y produce formiato de plomo que se deposita en forma de agujas cristalinas.

§ 1098. Todos los formiatos son solubles en agua y se descomponen por el calor. Reducen las sales de plata y de mercurio. El ácido sulfúrico los descompone desprendiendo óxido de carbono puro.

Los formiatos de potasa, de sosa y de alúmina, son muy solubles: el de plomo exije 36 partes de agua para disolverse. El formiato de plata es muy poco estable: no obstante, puede obtenerse disolviendo el óxido de plata en el ácido fórmico á un calor suave.

El formiato de amoniaco esperimenta, bajo la influencia de una temperatura de 200° una descomposicion bien notable, transformándose enteramente en agua y ácido cianídrico, como puede verse por la ecuacion siguiente:

$$C^2HO^3,AzH^4O=4HO+C^2AzH.$$

ÁCIDO ACÉTICO.

§ 1099. El ácido acético se conoce desde los tiempos mas remotos. Es uno de los ácidos orgánicos mas importantes, tanto en razon de sus aplicaciones industriales, como porque se produce casi constantemente en los diversos tratamientos que se hacen sufrir á las materias orgánicas.

Se encuentra en la sávia de casi todas las plantas, y en algunos líquidos de la economía animal.

El ácido en su máximum de concentracion es sólido hasta + 17 grados; á esta temperatura se funde y hierve á 120 grados. Su olor es característico, ácido y sofocante: cuando está diluido en bastante aire es agradable, su sabor es mordicante. Es muy cáustico y enrojece fuertemente la tintura de tornasol. Atrae la humedad del aire, se mezcla en todas proporciones con agua, alcóol, éter y algunos aceites esenciales. Disuelve el alcanfor y algunas resinas. Su fórmula es:

$$C^4H^4O^4—C^4H^3O^3,HO=4 \text{ vol. vap.}$$

Mezclando este ácido con agua pura, se obtiene un volúmen menor que la suma de los volúmenes de ácido y agua tomados separadamente, y además esta mezcla tiene una densidad mayor que el ácido acético concentrado.

De estas mezclas la que posée la densidad máxima 1,07, hierve á 104°: contiene 77,2 de ácido acético en su mayor concentracion y 22,8 de agua: corresponde á la fórmula;

$$C^4H^3O^3+3HO.$$

El ácido acético en su máximum de concentracion destila sin alterarse. Haciendo pasar su vapor por un tubo de porcelana calentado al rojo vivo, se descompone en ácido carbónico, agua y espíritu *piro-acético* ó *acetona*.

El vapor de ácido acético se inflama aproximándole un cuerpo encendido y arde con llama azul.

Los ácidos oxigenantes apenas atacan al ácido acético. El ácido sulfúrico concentrado se mezcla con él: cuando se calienta la masa se ennegrece, desprendiéndose ácido sulfuroso.

El cloro en frio y en la oscuridad no ejerce accion alguna sobre el ácido acético; pero bajo la influencia de los rayos solares el hidrógeno del ácido es desalojado y reemplazado por un número igual de equivalentes de cloro. Se obtiene como producto final ácido cloroacético que está representado por

$$C^4Cl^3O^3HO=4 \text{ vol. vap.}$$

Cuando se destila el ácido acético concentrado sobre un esceso de base alcalina; de barita, por ej., se forma ácido carbonico que se fija sobre la base y se desprende gas de los pantanos puro. La reaccion es clara, tenemos:

$$C^4H^4O^4+2BaO=2(CO^2,BaO)+C^2H^4.$$

Sometiendo el ácido cloro-acético al mismo tratatamiento, se forma tambien un carbonato y se desprende cloroformo: lo cual se esplica así:

$$C^4HCl^3O^4+2BaO=2(CO^2,BaO)+C^2HCl^3.$$

§ 1100. He indicado relativamente al vapor acético una anomalía singular que me han presentado todos los ácidos de este grupo. Si se determina, en efecto, la densidad de este vapor á 150°; es decir, á 30° sobre su punto de ebulicion como se acostumbra á hacer con todas las sustancias volátiles, se halla un número que corresponde á 3 volúmenes de vapor, en contra de lo que se observa con todos los cuerpos mejor definidos cuyo equivalente representa 4 volúmenes. Efectuando nuevas determinaciones á temperaturas que vayan aumentando, se obtienen números cada vez mas pequeños, hasta llegar á una temperatura de 120° sobre el punto de ebulicion del ácido, término desde el que se obtienen números constantes que corresponden á 4 volúmenes de vapor. Podremos fácilmente convencernos de esto examinando el cuadro siguiente:

Acido acético cristalizable. . . . . $C^4H^4O^4$

Temperatura del vapor.	Densidad buscada.
124 grados.	3,194
130 »	3,105
140 »	2,907
152 »	2,727
162 »	2,585
170 »	2,480
180 »	2,438
190 »	2,378
200 »	2,248
219 »	2,132
231 »	2,101
240 »	2,090
252 »	2,090
272 »	2,088
295 »	2,085
308 »	2,085
321 »	2,085
317 »	2,085
336 »	2,082

§ 1101. El ácido acético en su máximum de concentracion se obtiene haciendo obrar el ácido sulfúrico concentrado y puro sobre acetato de sosa desecado. Poniendo las materias en una retorta de vidrio, á la que se adapta una alargadera y un recipiente bitubulado, el ácido viene á condensarse en este último. Es menester apartar el primer tercio que pasa en la destilacion que es el ácido mas débil: el resto despues de frio dá cristales que se dejan escurrir con cuidado, con lo que se obtiene el ácido puro.

En las boticas se ha obtenido, desde hace mucho tiempo, el ácido acético concentrado, que se designaba con el nombre de vinagre radical, destilando el acetato de protóxido de cobre.

En las artes se prepara el ácido acético en gran escala, ya por la oxidacion de los líquidos alcoólicos, ya por destilacion de la madera.

En el primer caso se introducen en grandes cubas vinos de mala calidad, pobres en alcool y ricos en principios de naturaleza albuminosa, tales como los vinos del Orleanesado; despues se dejan en contacto de la atmósfera, añadiéndoles levadura de cerveza, con lo que se consigue que sea mas pronta su oxidacion;

pero sobre todo se activa esta última, cuando se añade al vino una sustancia mucilaginosa que se separa durante la fermentacion ácida de los líquidos alcoólicos y á que se dá el nombre de *madre de vinagre*. De este modo se obtiene un producto muy impuro que se emplea como vinagre de mesa en la economía doméstica y que sería necesario someter á manipulaciones particulares para sacar de él el ácido acético puro.

Una mezcla de alcool y de agua se oxida en contacto del aire, aun en presencia de la levadura de cerveza, con mucha mayor lentitud que lo verifica el vino. No obstante, puede hacerse mas rápida esta absorcion de oxígeno operando del modo siguiente:

Se introducen en grandes toneles, cuya parte superior tiene un doble fondo astillas de haya sobre las que se hace caer gota á gota el líquido alcoólico: para este efecto se disponen en numerosos agugeros que se han hecho en el fondo superior, cabos de bramante que quedando sostenidos por medio de nudos, los tapan imperfectamente. El líquido alcoólico que se infiltra á lo largo de estos cabos cae gota á gota sobre las astillas, que presentan una superficie considerable á la accion oxidante del aire. Otros agujeros practicados en la parte inferior del tonel y en la superior cerca del doble fondo, determinan á consecuencia del calor que se desarrolla en la masa una renovacion contínua del aire y favorecen asi la oxidacion. Por medio de una llave que hay en la parte inferior del tonel, puede sacarse de cuando en cuando el líquido que se ha reunido: poniéndole en la cubeta superior y repitiendo varias veces esta operacion, se llega á determinar con rapidez la conversion completa del alcool en ácido acético. La presencia del ácido acético facilita por sí misma esta transformacion y por esta razon se empapan las astillas en este ácido antes de empezar la operacion. Es importante, por otra parte, que la temperatura pueda elevarse hasta 30 ó 35°, con lo que se facilita singularmente la acetificacion.

Para sacar de los líquidos anteriores el ácido acético que contienen, se satura el líquido ácido con carbonato de sosa, se purifica por cristalizacion el acetato obtenido y despues se descompone por el ácido sulfúrico. Empleando el acetato de sosa completamente seco y el ácido sulfúrico en su máximum de concentracion, se obtiene ácido acético monohidratado.

En el dia se preparan en las artes enormes cantidades de ácido acético, por medio de los líquidos ácidos que se producen en la destilacion de la madera. Esta destilacion suministra muy numerosos productos, unos gaseosos, otros líquidos y además se obtiene un resíduo carbonoso abundante. En la porcion acuosa del líquido destilado se encuentra el ácido acético mezclado con espíritu de madera y algunos otros principios solubles: este líquido retiene además cierta cantidad de brea disuelta á favor del ácido acético. Para aislar el ácido perfectamente puro, se rectifica este líquido en baño de maría, con lo que se separa el espíritu de madera, despues se satura con carbonato de sosa, lo que produce la separacion de cierta cantidad de la materia resinosa. El acetato de sosa impuro fuertemente teñido de color pardo, se somete á la accion de una temperatura de 250° que no produce en él alteracion alguna, pero que destruye completamente la brea. Tratando este resíduo con agua, se separa una materia carbonosa y se obtiene un líquido claro que produce por evaporacion cristales de acetato de sosa puro. Si esta sal tuviese todavía color pardusco, tostándola y cristalizándola de nuevo, se la privaría enteramente de sus impuridades.

Una vez obtenido el acetato de sosa puro, se deseca de modo que se le prive enteramente de su agua de cristalizacion; despues se destila en una retorta de vidrio con un lijero esceso de ácido sulfúrico concentrado. El ácido acético se condensa en un recipiente enfriado convenientemente. El producto obtenido de este modo y colocado en hielo machacado, no tarda en cuajarse en una masa blanca cristalina y es ácido acético en su máximum de concentracion.

§ 1102. El ácido acético forma con casi todos los óxidos sales solubles; son los acetatos de molibdeno y de tungsteno son insolubles, y los de plata y de protóxido de mercurio son muy poco solubles.

En los acetatos neutros, el oxígeno del ácido es triple del de la base. El ácido acético forma un gran número de óxidos de sales básicas. Todos los acetatos se descomponen por el calor; los que contienen álcalis ó tierras alcalinas dejan un resíduo de carbonato, mientras que se destila acetona.

La reaccion puede espresarse asi:

$$C^4H^3O^3,RO = CO^2,RO + C^3H^3O.$$

Los acetatos de los metales de la segunda seccion dejan desprender con la mayor facilidad ácido acético bajo la influencia del calor.

Los demás acetatos producen en las mismas circunstancias una mezcla de ácido acético, de ácido carbónico y de acetona, dejando por resíduo el óxido ó el metal puro.

Cuando los acetatos están en disolucion, la base pasa poco á poco al estado de carbonato y el líquido se cubre de un moho verdoso.

Los acetatos se reconocen fácilmente por el olor de vinagre que exhalan calentándolos con ácido sulfúrico.

El ácido acético forma con la potasa dos sales bien definidas, un acetato néutro y un biacetato. El primero se produce saturando el ácido acético con carbonato de potasa. El segundo se obtiene añadiendo al acetato seco un esceso de ácido acético concentrado, y evaporando despues el líquido: se deposita entonces, unas veces bajo la forma de agujas ó laminitas, otras de prismas aplastados segun que es lenta ó rápida la evaporacion.

La composicion de ambas sales se representa por las fórmulas:

Acetato néutro . . . . $C^4H^3O^3,KO$

Biacetato . . . . $C^4H^3O^3,KO,C^4H^3O^3,HO.$

El *acetato de sosa* se obtiene saturando el ácido acético con carbonato de sosa. Se deposita por evaporacion de su disolucion en forma de gruesos prismas romboidales oblícuos que se eflorecen espuestos al aire.

La composicion de esta sal se representa por la fórmula:

$$C^4H^3O^3,NaO + 6HO.$$

El *acetato de cal* se obtiene saturando el ácido acético con carbonato de cal. Por medio de una evaporacion lenta, queda en forma de agujas prismáticas de lustre sedoso que se eflorecen rápidamente espuestas al aire seco.

La destilacion seca de esta sal produce acetona en abundancia. Para ello, se introduce el acetato desecado en una retorta de grés á cuyo cuello se adapta una alargadera que viene á parar á un recipiente bi-tubulado que se enfria con cuidado. Calentando la retorta hasta el rojo oscuro, se ven aparecer bien pronto vapores que se condensan en el recipiente en forma de un líquido amarillo. Rectificándolo varias veces en baño de maría, se separa acetona perfectamente pura.

Es un líquido incoloro, dotado de gran movilidad, de 0,982 de densidad á 18 grados. La de su vapor es igual á 2,003. Se inflama y arde con una llama blanca muy clara. Hierve á 56 grados. En contacto del aire y de los álcalis cáusticos pardea y se resinifica. Estos mismos álcalis le descomponen al rojo oscuro en carbonato y gas de los pantanos, como lo espresa la ecuacion:

$$C^6H^6O^2 + 2(KO,HO) = 2(CO^2,KO) + 2C^2H^4.$$

La acetona esperimenta por parte de los ácidos metamórfosis muy curiosas en que no nos permite entrar el plan reducido de este curso.

El *acetato de alúmina* se emplea en las fábricas de telas pintadas. Se prepara descomponiendo el alumbre con acetato de plomo. Es incristalizable, gomoso, delicuescente. Su sabor es fuertemente astringente. El calor le descompone fácilmente dejando en libertad el ácido acético.

El *acetato de manganeso* se emplea tambien en las fábricas de telas pintadas.

El *acetato de peróxido de hierro* ó pirolígnito de hierro se usa en pintura como color negro.

El *acetato de cobre* sirve para la fabricacion del vinagre radical.

Los *acetatos de plomo* se emplean en medicina y para la fabricacion del albayalde.

El acetato de amoniaco produce cuando se destila con el ácido fosfórico anhidro un líquido muy volátil que tiene olor cianídrico y al que se dá el nombre de *acetronilo,* y que purificado presenta todas las propiedades del cianuro de metilo.

Esta reaccion, que puede formularse del modo siguiente:

$$C^4H^3O^3,AzHO=4HO+C^4H^3Az,$$

es enteramente análoga á la que produce el formiato de amoniaco.

Todas las sales amoniacales de esta série presentan por otra parte un fenómeno semejante; cada una de ellas produce éter cianídrico y alcool perteneciente al término inmediato inferior. Este resultado general puede formularse del modo siguiente:

$$C^mH^{m-1}O^3,AzH^4O=4HO+C^mH^{m-1}Az.$$

$$C^mH^{m-1}Az=C^2Az,C^{m-2}H^{m-1}.$$

§ 1103. Destilando una mezcla de partes iguales de acetato de potasa seco y de ácido arsenioso, se desprenden los gases ácido carbónico, hidruro de metilo y gas oleificante: queda por resíduo carbonato de potasa, y se obtiene en el recipiente en que se condensan los productos de esta destilacion, un líquido complejo que contiene agua, acetona, ácido acético y un producto oleoso muy inflamable, llamado primitivamente *licor de Cadet,* del nombre del químico que le descubrió, y al que M. Bunsen, que ha hecho de él un estudio completo, ha denominado *cacodilo.*

Este producto que puede originarse por la accion del yoduro de metilo sobre el yoduro de potasio, puede representarse por la fórmula:

$$C^8H^{12}As^2=4 \text{ vol. vap.}$$

Es un verdadero radical capaz de formar con el oxígeno, el cloro, el bromo, el yodo y el cianógeno un óxido, cloruro, yoduro, etc., que presentan la mas perfecta analogía con los óxidos, cloruro, yoduro, etc., formados por los metales. Este radical puede unirse en tres proporciones distintas con el oxígeno y el azufre, dando orígen á productos que se conducen, unos como bases respecto de los ácidos, y otros como ácidos respecto de las bases.

Describiremos sumariamente las propiedades de este curioso producto, contentándonos con dar á conocer en forma de cuadro sus mas importantes combinaciones. Los que quieran más detalles pueden consultar en los *Ann. de Chim. et de phys.*, tercera série, t. VI, p. 167, la notable Memoria de M. Bunsen.

El cacodilo puro es un líquido trasparente, incoloro, mas pesado que el agua, ligeramente viscoso, y que goza en sumo grado de la propiedad de inflamarse espontáneamente por su esposicion al aire. Su olor nauseabundo se asemeja al del hidrógeno arseniado; sus vapores son muy venenosos. Hierve á 170°: la densidad de su vapor es igual á 7,1. Se solidifica á —6 grados y cristaliza en prismas de base cuadrada.

Apenas es soluble en agua: el alcool y el éter le disuelven en gran proporcion.

A la temperatura de 400° se descompone en arsénico y en una mezcla gaseosa formada de 2 volúmenes de gas de los pantanos para 1 volúmen de gas oleificante, como lo espresa la ecuacion:

$$C^8H^{12}As^2=As^2+C^4H^4+C^4H^8.$$

Haciendo llegar aire en burbujas al cacodilo, fija el oxígeno y se transforma

primero en óxido de cacodilo. Si se continúa haciendo llegar aire, se convierte en ácido cacodílico. El cloro y el bromo en disolucion acuosa se combinan con él, dando orígen á cloruro y bromuro de cacodilo.

Los ácidos sulfúrico y azótico le atacan produciendo azoato y sulfato de cacodilo.

El cacodilo y sus diversos compuestos pueden formularse del modo siguiente:

Cacodilo libre.	$C^8H^{12}As^2$,
Oxido de cacodilo.	$C^8H^{12}As^2O^2$,
Acido cacodílico.	$C^4H^7AsO^4$,
Sulfuro de cacodilo.	$C^8H^{12}As^2S^2$,
Acido sulfocacodílico.	$C^4H^7AsS^4$
Sulfocacodilatos.	$C^4H^6MAsS^4$
Cloruro de cacodilo.	C^4H^6AsCl
Cianuro de cacodilo.	C^4H^6AsCy
Bromuro de cacodilo.	C^4H^6AsBr
Yoduro de cacodilo.	C^4H^6AsI.

ÁCIDO PROPIÓNICO Ó METACÉTICO.

§ 1104. Este ácido, descubierto por M. Gottlieb, se forma en varias circunstancias que vamos á examinar sucesivamente. Así es que se obtiene haciendo obrar una mezcla de ácido sulfúrico y de bicromato de potasa sobre metacetona. Tambien se obtiene por la accion del hidrato de potasa sobre el ácido angélico, el azúcar, el almidon, la goma, la manita: por la fermentacion de la glicerina y del tartrato de cal, y por último, por la accion del ácido azótico sobre el oleico. Pero de todos los métodos que pueden ponerse en práctica para la preparacion del ácido propiónico, el mas interesante y el que le produce en mayor abundancia y mas puro, consiste en la metamórfosis que esperimenta el cianuro de etilo por parte de la potasa, como hemos indicado en el § 1030. En efecto, á consecuencia de la descomposicion de 3 moléculas de agua, se forma amoniaco, mientras que los 3 equivalentes de oxígeno que quedan en libertad fijándose sobre los elementos restantes del cianuro, producen ácido propiónico. Así lo espresa la ecuacion:

$$\underbrace{C^4H^5,C^2Az}_{\text{Cianuro de etilo.}}+KO+3HO=AzH^3+\underbrace{C^6H^5O^3,KO}_{\text{Ac. propiónico.}}$$

Se introduce en una retorta tubulada potasa en disolucion alcoólica, que se calienta y á la que se hace llegar el cianuro gota á gota cohobando el líquido destilado, mientras que tenga el olor de este producto, y cuando no presente mas que un olor amoniacal, se evapora hasta sequedad y se destila el resíduo, ya con ácido sulfúrico concentrado, ya con ácido fosfórico siruposo. Así se recoje el ácido propiónico que se purifica por medio de nuevas rectificaciones.

Preparado de este modo, el ácido propiónico cristaliza en escamitas incoloras. El agua le disuelve en proporciones considerables y lo mismo el alcool. Hierve á 140°. Su sabor, fuertemente ácido, se asemeja á la vez al del ácido butírico y al del ácido acrílico. Forma con las bases sales solubles y generalmente cristalizables.

La composicion del ácido propiónico se representa por la fórmula:

$$C^6H^6O^4=4 \text{ vol. vap.}$$

El último modo de producirse el ácido propiónico es notable por su generalidad. En efecto, todo éter cianídrico perteneciente á un alcool dado, produce, cuando se trata con la potasa, un ácido correspondiente al alcool del término que le sigue: resultado que puede espresarse por medio de la ecuacion general:

$$C^mH^m+^1C^2Az+KO+3HO=AzH^3+C^m+^2H^m+^1O^3,KO.$$

ÁCIDO BUTÍRICO.

§ 1105. Este ácido se encuentra en la naturaleza unas veces en estado libre, otras en combinacion con bases minerales y otras unido á la glicerina. Muchas reacciones químicas dan igualmente orígen á este producto. Asi es que se observa su formacion en la destilacion de las materias animales con una mezcla de ácido sulfúrico y de peróxido de manganeso ó de bicromato de potasa. Estas mismas materias parecen tambien susceptibles de transformarse en ácido butírico cuando se las abandona á la descomposicion espontánea en contacto de la atmósfera.

Pero de todos los métodos de produccion el mas curioso y mas importante bajo el punto de vista de su preparacion, consiste en las metamórfosis que las materias azucaradas y amiláceas esperimentan de parte del queso ó del gluten en descomposicion. Estas sustancias se convierten, primero en ácido láctico por un simple cambio de isomería y despues en ácido butírico, desprendiendo á la vez ácido carbónico é hidrógeno, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$C^{12}H^{12}O^{12}=C^8H^8O^4+4CO^2+4H.$$

Sea cualquiera su método de produccion, el ácido butírico puro presenta las propiedades siguientes: es un líquido incoloro, muy claro y dotado de gran movilidad, cuyo olor se asemeja á la vez al del ácido acético y al de la manteca ráncia: su sabor es ácre y urente: se disuelve en todas proporciones en el agua, el alcool y el éter. Hierve hácia los 160° y destila sin alterarse. Su vapor es inflamable y arde con llama azul. Un frio de —20° no le hace variar de estado: pero la mezcla de ácido carbónico sólido y de éter, le transforma en una masa sólida, cristalina formada de láminas anchas. La densidad de este ácido es de 0,988 á 0 grados: la de su vapor á 100 sobre su punto de ebulicion, es igual á 3,7.

El ácido sulfúrico concentrado no altera al ácido butírico en frio y solo le ataca débilmente en caliente.

El ácido azótico le disuelve en frio sin alterarle: por una larga ebulicion le transforma en ácido sucínico. Esta reaccion curiosa observada por M. Dessaignes, puede espresarse por medio de la ecuacion:

$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Ac. butírico.}}+6O=\underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Ac. sucinico.}}+2HO.$$

El ácido butírico absorve rápidamente el cloro, dando orígen á nuevos ácidos, que se derivan por la sustitucion de cierta cantidad de cloro á una proporcion equivalente de hidrógeno.

El percloruro de fósforo le convierte en cloruro de butilo: se produce al mismo tiempo ácido clorídrico y oxicloruro de fósforo, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Ac. butírico.}}+PhCl^5=\underbrace{C^8H^7ClO^2}_{\text{Cloruro de butirilo.}}+\underbrace{PhCl^3O^2}_{\text{Cloróxido de fósforo.}}+ClH.$$

Los butiratos alcalinos se descomponen destilándolos hasta sequedad y dando orígen á un producto muy volátil dotado de un olor espirituoso análogo á la acetona, y al que por esta razon se ha dado el nombre de *butirona*. Destilando una mezcla de butirato alcalino y de ácido arsenioso, se obtiene un producto arsenical, de olor muy fétido, que parece ser el análogo del cacodilo en la série propílica.

La composicion del ácido butírico se espresa por la fórmula:

$$C^8H^8O^4=4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDO VALÉRICO.

§ 1106. Este ácido, que se estrae de la raiz de valeriana, se encuentra en la raiz de angélica, en las bayas maduras y en la corteza del *Viburnum opulus*; M. Chevreul ha indicado su existencia en el aceite de marsopa. La gelatina, la fibrina, la albúmina y la caseina, le producen igualmente cuando se las destila con una mezcla de ácido sulfúrico y de cromato de potasa ó de bióxido de manganeso: por último, estas mismas sustancias azoadas parecen producir ácido valérico cuando abandonadas á sí mismas, se someten á la fermentacion pútrida.

Cuando queramos procurarnos ácido valérico en cantidad considerable y con facilidad, se recurre al alcool amílico; sustancia que presenta, respecto del ácido valérico, las mismas relaciones que el alcool comun respecto del ácido acético. Esta transformacion del alcool amílico en ácido valérico puede hacerse, ya por medio de una mezcla de ácido sulfúrico y de bicromato de potasa, ya, por la intervencion simultánea del aire y del negro de platino, ya por último calentando hasta 200° una mezcla de una parte de alcool amílico y 10 de cal potasada.

Sea cualquiera el método que se empleé para la preparacion del ácido valérico, este compuesto se presenta en forma de un líquido muy fluido incoloro, de olor ácido y persistente, que se asemeja al del queso podrido: su sabor es ácido y picante. Produce una mancha blanca sobre la lengua, fenómeno que presenta el ácido butírico y que ofrecen otros muchos ácidos de esta série. Su densidad es 0,937 á 16 grados. La densidad de su vapor es 3,68. Hierve á 176 grados. Este vapor presenta las mismas anomalías que los ácidos anteriores.

El ácido valérico se disuelve en 30 partes de agua á la temperatura comun: forma con este líquido un hidrato definido. El alcool y el éter le disuelven en todas proporciones, y lo mismo sucede con el ácido acético concentrado. Los valeratos alcalinos, sometidos á la destilacion seca, se descomponen dando un compuesto que corresponde á la acetona y que se designa por esta razon con el nombre de *valerona*, produciéndose al mismo tiempo cierta cantidad de aldehida valérica.

Al calor rojo, los vapores de ácido valérico se descomponen en presencia de las bases alcalinas en carbonato y en una série de carburos de hidrógeno poliméricos del gas oleificante.

El cloro transforma el ácido valérico en nuevos productos derivados por sustitucion que presentan con él las más manifiestas analogías.

El valerato de potasa se descompone por una corriente galvánica. Se desprende un gas que consiste en hidrógeno, ácido carbónico y buteno y queda al mismo tiempo en la superficie del líquido una sustancia oleosa, de olor etéreo, formada en su mayor parte por un carburo de hidrógeno que se designa con el nombre de *valilo*. Los diferentes ácidos de este grupo producen cuando se someten á la accion de la pila resultados semejantes.

La composicion del ácido valérico se representa por la fórmula:

$$C^{10}H^{10}O^{4}=4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDO CAPRÓICO.

§ 1107. Este ácido se encuenta en estado de combinacion con la glicerina, ya en la manteca de vacas ó de cabras, ya en el aceite de coco, de cuyas sustancias se estrae por procedimientos cuya descripcion sería largo dar aquí. Puede obtenerse con mucha facilidad por medio del cianuro de amilo, descomponiendo este producto por una disolucion alcoólica de potasa: se desprende gas

amoniaco en abundancia y se obtiene un resíduo de caproato que se cuaja en masa cristalina por enfriamiento. Se disuelve esta sal en una pequeña cantidad de agua y se añade un ligero esceso de ácido sulfúrico que deja en libertad el ácido capróico. El producto bruto se somete á la destilacion y se apartan las porciones que destilen entre 198 y 200° que constituyen el ácido capróico puro.

El ácido capróico es un líquido incoloro, oleoso, cuyo olor se asemeja á la vez al del vinagre y el sudor: su sabor ácido y picante tiene un dejo dulzaino. Su densidad es 0,930 á 15°: la de su vapor es 4,26. Hierve á 200°. El ácido capróico exije para disolverse cerca de 100 partes de agua: el alcool y el éter le disuelven en todas proporciones.

Los caproatos alcalinos se descomponen como los acetatos, dando productos análogos.

La composicion del ácido capróico se representa por la fórmula:

$$C^{12}H^{12}O^{4}=4 \text{ vol. vap.}$$

ÁCIDO OENANTÍLICO.

§ 1108. Este ácido se produce en notable cantidad por la accion del ácido azótico del comercio sobre la mayor parte de las materias grasas: pero el aceite de ricino le produce en mas cantidad que las demás.

Para ello se calienta el aceite de ricino con ácido azótico en una retorta espaciosa: se manifiesta al principio una accion muy viva: y luego que cesa el desprendimiento de vapores nitrosos se aparta la retorta del fuego, y entonces se encuentra en el recipiente un aceite mezclado con ácido azótico y agua: se separa el aceite por medio de una bombilla; se lava con agua: se somete á la destilacion despues de haberle secado préviamente sobre ácido fosfórico anhidro.

Este mismo ácido se obtiene por la oxidacion directa de la aldehida oenantílica.

El ácido oenantílico es un aceite incoloro, muy claro, de olor aromático agradable y de sabor ácre y ácido. Es poco soluble en agua, pero se disuelve en todas proporciones en alcool y éter. Hierve á la temperatura de 220°: dejando un ligero resíduo carbonoso.

La composicion del ácido oenantílico se representa por la fórmula:

$$C^{14}H^{14}O^{4}=4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDO CAPRÍLICO.

§ 1109. Este ácido, que se encuentra en la manteca de vacas, en la de cabras, en el aceite de coco, en el queso y en otras muchas materias grasas olorosas, se obtiene fácilmente por la oxidacion del alcool caprílico: en efecto, existe entre ambas sustancias una relacion muy sencilla, enteramente comparable á la que se observa entre el alcool y el ácido acético.

El ácido caprílico es un líquido oleoso, que á la temperatura ordinaria tiene un olor de sudor que se aumenta bajo la influencia del calor. A la temperatura de 10° cristaliza en agujas finas; el ácido sólido se funde hácia los 14°, y por enfriamiento se forman anchas hojuelas que se parecen á la colesterina. Su densidad en estado líquido es 0,990 á 20°: la de su vapor es 5,31. Hierve á 240°. Apenas es soluble en agua; y se disuelve en todas proporciones en el alcool y el éter.

Su composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{0}H^{16}O^{4}=4 \text{ vol. vap.}$$

ÁCIDO PELARGÓNICO.

§ 1110. Este ácido estraido por la primera vez de las hojas del geranio, se

prepara con la mayor facilidad por la oxidacion de la esencia de ruda verificada por medio del ácido azótico del comercio. Para este efecto se introduce en un gran balon de vidrio 1 parte de esencia de ruda y cerca de 2 $^1/_2$ de ácido azótico comun, y despues se calienta con algunas áscuas. La reaccion que al principio es muy viva, se calma poco á poco, y bien pronto los vapores rojos que se manifestaron primero en gran abundancia, acaban por desaparecer casi completamente, en cuya época se suspende la operacion. Se decanta el aceite ácido, se lava con agua, despues se trata con una lejía de potasa cáustica á fin de separar una pequeña cantidad de un aceite neutro muy ácre que casi siempre le acompaña. Se descompone la disolucion de la sal potásica por medio del ácido sulfúrico, que deja en libertad el ácido pelargónico impuro: se lava este último y se purifica, destilándole.

Cuando está puro el ácido pelargónico, es un aceite incoloro, de olor débil y desagradable, que se parece al del ácido butírico. Se cuaja cuando se enfría, en una masa cristalina.

Apenas es soluble en agua y se disuelve en todas proporciones en alcool y éter.

Hierve á la temperatura de 260° y destila sin alterarse.

Su composicion se representa por la fórmula:

$$C^{18}H^{18}O^{4}=4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDO RÚTICO.

§ 1111. Moderando la accion del ácido azótico sobre la esencia de ruda se forma ademas del ácido pelargónico, otro ácido mas rico en carbono, que hierve á los 280° y que no se diferencia de la esencia mas que en 2 eq. mas de oxígeno, al que he dado el nombre de *ácido rútico*, y que parece isomérico del ácido cáprico que ha sacado de la manteca M. Chevreul.

La composicion de este ácido se representa por la fórmula:

$$C^{20}H^{20}O^{4}=4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDO ETÁLICO Ó PALMÍTICO.

§ 1112. Este ácido, que frecuentemente se halla en estado libre en el aceite de palma espuesto por largo tiempo al contacto del aire, se obtiene por la accion recíproca del etal ó del ácido oléico y de la potasa en fusion. En el primer caso el etal se trasforma enteramente en ácido etálico, con desprendimiento de hidrógeno. Con el ácido oléico, además del ácido etálico y del hidrógeno, se produce cierta cantidad de ácido acético. Estas reacciones pueden fácilmente esplicarse por medio de las ecuaciones siguientes:

$$\underbrace{C^{32}H^{34}O^{2}}_{\text{Etal.}}+KO,HO=\underbrace{C^{32}H^{31}O^{3},KO}_{\text{Ac. etálico.}}+4H.$$

$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{4}}_{\text{Ac. oléico.}}+2(KO,HO)=\underbrace{C^{32}H^{31}O^{3},KO}_{\text{Ac. etálico.}}+C^{4}H^{3}O^{3},KO+2H.$$

El ácido etálico es un cuerpo sólido, incoloro, inodoro y mas lijero que el agua. Insoluble en este líquido, se disuelve en considerable cantidad en el alcool y el éter hirviendo. Estas disoluciones saturadas, se cuajan por enfriamiento, formando una masa; por el contrario, cuando están diluidas, dejan cristalizar el ácido en forma de agujas delgadas, dispuestas en penachos: se funde á 62° y se cuaja por enfriamiento en una masa formada de escamitas brillantes y de aspecto nacarado. Segun M. Fremy, calentando á 250° el ácido palmítico con-

servaria siempre la misma composicion y propiedades, pero afectaria una forma cristalina diferente al separarse de su disolucion alcoólica.

$C^{32}H^{32}O^{4}$.

ACIDO MARGARICO.

§ 1113. Este ácido se produce por la saponificacion de las materias grasas que contienen margarina. Para obtenerle, puede emplearse bien la grasa de hombre, bien aceites vejetales, teniendo cuidado, en este último caso, de esponerlos préviamente al frio, á fin de separar la parte concreta que se desembaraza de una nueva cantidad del producto líquido que la acompaña por la espresion entre materias absorventes. Cuando se ha obtenido margarina casi pura, se pone á hervir con una lejía de potasa, hasta que sea atacada completamente. Se diluye entonces el líquido en agua, se le añade una disolucion concentrada de sal marina, con lo que se produce la separacion de un margarato alcalino, que no es sensiblemente soluble en un líquido que contenga un esceso de cloruro de sódio. Estando bien desecado el jabon por haberle espuesto bastante tiempo en baño de maría, se tritura; despues se pone en maceracion por veinte y cuatro horas con el doble de su peso de alcool, se echa sobre un filtro y se lava con nueva cantidad de este líquido. El producto que queda sobre el filtro contiene siempre una pequeña cantidad de oleato, por lo que M. Chevreul aconseja que se disuelva en 200 veces su peso de alcool hirviendo, y se abandone el líquido á un enfriamiento graduado. El margarato se deposita entonces poco á poco en forma de escamitas nacaradas, que se purifican por una cristalizacion. Descomponiendo el margarato alcalino con un esceso de ácido clorídrico hirviendo, el ácido margárico viene á quedar en la superficie en forma de un aceite que se cuaja cuando se enfria. Se purifica lavándole en agua y cristalizándole en alcool.

Otro método puede seguirse para estraer el ácido margárico del jabon formado por la grasa de hombre ó por el aceite de olivas, que consiste en precipitar la disolucion del jabon de potasa con una sal de plomo, y apurar el precipitado, lavado y seco, con éter, que disuelve el oleato sin tocar al margarato; tratando este resíduo con una mezcla de alcool y de ácido clorídrico hirviendo, se obtiene un depósito de cloruro de plomo, mientras que el ácido margárico disuelto en alcool hirviendo, se separa de él, en parte por enfriamiento, y en parte por evaporacion.

Cuando está puro el ácido margárico, se funde á 60° y se cuaja por enfriamiento en agujas brillantes entrelazadas unas con otras. Es insoluble en agua y se disuelve en gran proporcion en alcool y éter. Estas disoluciones enrojecen débilmente la tintura de tornasol, descomponen los carbonatos alcalinos, y abandonan el ácido por evaporacion en forma de agujas nacaradas.

Destilado con ácido fosfórico anhidro, el ácido margárico dá una gran cantidad de un cuerpo enteramente neutro.

Tratado con ácido sulfúrico concentrado, el ácido margárico se disuelve: el líquido, segun que se trata con agua fria ó con agua caliente, deja separar otros dos ácidos, á que M. Fremy dá los nombres de *ácido metamargárico* é *hidromargárico*.

Cuando se destila el ácido margárico, una gran parte pasa sin alteracion, principalmente operando sobre pequeñas cantidades de materia. Si se destila en grande, se desprende, por el contrario, ácido carbónico al mismo tiempo que se forma una sustancia neutra que tiene el aspecto de escamas de brillo nacarado, y á que se dá el nombre de *margarona*. Esta sustancia se forma en cantidad mucho mas considerable, cuando se destila ácido margárico en presencia de un esceso de cal.

La composicion del ácido margárico se representa por la fórmula:

$$C^{34}H^{34}O^{4}.$$

ACIDO ESTEARICO.

§ 1114. El ácido esteárico, cuyo descubrimiento se debe á M. Chevreul, se obtiene por la saponificacion de la parte concreta del sebo, por medio de los álcalis. Obteniendo este jabon por el método ordinario, se disuelve en 6 á 8 partes de agua caliente: despues se añaden á la disolucion 40 ó 50 de agua fria y se abandona el líquido á sí mismo á una temperatura de 10 á 15°. Asi se separa una sustancia nacarada, formada de una mezcla de bistearato y de bimargarato de potasa. Se recoje sobre un filtro y se lava. Este precipitado, seco convenientemente, se disuelve á la temperatura de la ebulicion en alcool de $^{82}/_{100}$ que deja depositar, al enfriarse, la mayor parte del bistearato. Este último, purificado por varias cristalizaciones, se descompone, en fin, con el ácido clorídrico.

Cuando está puro el ácido esteárico, es incoloro, inodoro é insípido. Segun M. Chevreul, se funde á 70°, cuajándose, por enfriamiento, en agujas blancas y brillantes. Es insoluble en agua, pero se disuelve con facilidad en alcool y mejor aún en el éter.

Destilado en pequeña cantidad no se altera sensiblemente: en masa, esperimenta una alteracion profunda, deja depositar ácido carbónico, dando hidrógenos carbonados, asi como tambien una sustancia sólida néutra á que se ha dado el nombre de *estearona*.

El ácido azótico concentrado le altera: á la temperatura de la ebulicion se desprenden vapores rutilantes y se obtiene una série de ácidos sólidos homólogos del ácido oxálico, asi como tambien una série de ácidos líquidos homólogos del ácido fórmico.

El ácido fosfórico anhidro, calentado con ácido esteárico, le altera profundamente: de este modo se obtiene una materia gelatinosa insoluble en agua, muy poco soluble en éter, que cristaliza muy mal y se funde entre 55 y 60 grados. Este cuerpo parece que no se diferencia del ácido esteárico mas que por los elementos del agua.

La mezcla de ácidos esteárico y margárico obtenida por la saponificacion de las grasas sólidas, se emplea hace algunos años para el alumbrado, con el nombre de *bujias esteáricas*. Diremos algunas palabras acerca del método empleado en las artes para preparar este producto, cuando nos ocupemos del estudio de las materias grasas.

La composicion del ácido esteárico, se representa por la fórmula:

$$C^{36}H^{36}O^{4}.$$

§ 1115. Se conocen una série de ácidos que difieren de los anteriores bajo el punto de vista de la composicion, en que cada término contiene 2 eq. de hidrógeno de menos que el que corresponde en la série fórmica. Asi es que al ácido propiónico, cuya composicion se espresa por la fórmula

$$C^{6}H^{6}O^{4},$$

corresponde el compuesto representado por la fórmula:

$$C^{6}H^{4}O^{4}.$$

Los ácidos de esta série son poco numerosos: en el estado actual no se conocen mas que cinco ó seis: nosotros no describiremos mas que tres, porque las propiedades de los demás están fundadas enteramente en las de los anteriores.

Vamos á presentar, en forma de tabla, la composicion de estos diferentes ácidos:

	$C^4H^2O^4$?
Acido acrílico.	$C^6H^4O^4$=4 vol. vap.
	$C^8H^6O^4$?
Acido angélico.	$C^{10}H^8O^4$=4 vol. vap.
	$C^{12}H^{10}O^4$?
Acido damalúrico.	$C^{14}H^{12}O^4$?
	$C^{16}H^{14}O^4$?
Acido canfólico.	$C^{18}H^{16}O^4$=4 vol. vap.
. . . .	. . . .
	$C^{20}H^{18}O^4$?
Acido moríngico.	$C^{30}H^{28}O^4$
Acido oléico.	$C^{36}H^{34}O^4$
Acido erúcico.	$C^{44}H^{42}O^2$?

Estos ácidos, cuyos caractéres generales son mucho menos conocidos que los de los ácidos del grupo fórmico, tienen todos la propiedad comun de fraccionarse bajo la influencia del hidrato de potasa y de una temperatura de 200° en ácido acético y otro ácido homólogo de este último, que contiene una cantidad de carbon complementaria, de tal modo, que representando la composicion general de estos ácidos por la fórmula:

$$C^mH^{m-2}O^4=4 \text{ vol. vap.}$$

tendremos:

$$C^mH^{m-2}O^4+2H+O^4=C^4H^4O^4+C^{m-4}H^{m-4}O^4.$$

De este modo se vuelve á pasar de estos ácidos á los del grupo anterior.

ACIDO ACRÍLICO.

§ 1116. Este compuesto se forma por la oxidacion de la acroleina. La proporcion de ácido formado, depende esencialmente del agente que se ha empleado para verificar la oxidacion. Si se hace intervenir una mezcla de ácido sulfúrico y de bicromato de potasa, la accion es tan enérgica, que no se obtiene mas que ácido acético. No empleando mas que el peróxido de manganeso solo ó el peróxido de plomo, no se produce accion sensible. El agente que es preferible emplear para determinar la oxidacion de la acroleina y su conversion en ácido acrílico, es el óxido de plata. Apenas se ponen en contacto ambos cuerpos, cuando se manifiesta una accion muy viva, se desprende mucho calor al mismo tiempo que el olor irritante de la acroleina desaparece, se deposita la plata en estado metálico, mientras que el agua retiene en disolucion el acrilato de plata. Una vez obtenida esta sal en estado seco, puede obtenerse el ácido acrílico al máximum de concentracion, introduciéndola en un tubo por el que se dirije una corriente de ácido sulfídrico desecado. La accion es tan enérjica, que lejos de calentar la mezcla, es menester, al principio de la operacion, enfriar la vasija que la contiene y no elevar la temperatura mas que al fin, para terminar la destilacion del ácido acrílico. Este ácido se purifica por una nueva destilacion.

Preparado asi el ácido acrílico es un líquido incoloro, muy claro, de olor ácido agradable que se parece al del vinagre. Enfriado hasta 0°, no se solidifica. Su sabor es marcadamente ácido: el agua le disuelve en todas proporciones: su punto de ebulicion parece intermedio entre el del ácido fórmico y el del ácido acético. La destilacion no le hace esperimentar ninguna alteracion. El ácido sulfúrico y el clorídrico diluidos no le descomponen aun en caliente; pero el acido azótico y todos los cuerpos que pueden abandonar fácilmente el oxígeno le fraccionan fácilmente en ácidos acético y fórmico.

La ecuacion siguiente esplica perfectamente esta trasformacion:

$$C^6H^4O^4+2HO+2O=C^2H^2O^4+C^4H^4O^4.$$

Los álcalis hidratados de potasa y sosa producen una accion análoga.

La composicion del ácido acrílico se representa por la fórmula:

$$C^6H^4O^4=4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDO ANGÉLICO.

§ 1117. Este ácido se encuentra en la raiz de muchas especies de angélica; se obtiene fácilmente por la accion recíproca de la esencia de manzanilla y del hidrato de potasa bajo la influencia del calor. El primer método no dá mas que una pequeña cantidad de producto: el segundo, por el contrario, permite obtenerle en considerable cantidad: no describiremos mas que este último.

Tratando la esencia de manzanilla con hidrato de potasa sólido á un calor suave, se obtiene una masa gelatinosa, que continuando calentándola, desprende á cierto tiempo una gran cantidad de gas hidrógeno. Apartando entonces la materia del fuego, continúa la reaccion y se completa por sí misma; una porcion del carburo de hidrógeno contenido en el aceite bruto se volatiliza y se obtiene un resíduo formado de angelato de potasa y del esceso de potasa empleado. Se disuelve este resíduo en agua, se agita fuertemente, despues se deja en reposo y de este modo el aceite hidrocarburado que no se ha modificado con la potasa, viene á reunirse en la superficie del líquido. Se decanta el líquido acuoso con una bombilla, despues se sobresatura con ácido sulfúrico diluido, y bien pronto se separa una materia oleosa, que se reune en la superficie y no tarda en cuajarse: se purifica estrujándolo entre papeles de estraza y destilándolo.

El ácido angélico cristaliza en prismas voluminosos, largos, estriados, incoloros y sin agua de cristalizacion. Tiene un sabor ácido, picante y un olor aromático particular. Se funde á 45°: hierve á 190° y destila sin alterarse.

Es poco soluble en agua fria, pero se disuelve en gran proporcion en el agua hirviendo. El alcool, el éter, los aceites grasos y volátiles le disuelven en notable cantidad. Bajo la influencia de los agentes oxidantes, el ácido angélico se trasforma en ácidos acético y propiónico. Esta trasformacion puede realizarse ya haciendo intervenir el ácido azótico, ya por la accion del hidrato de potasa.

En el primer caso tendremos:

$$C^{10}H^8O^4+2HO+2O=C^4H^4O^4+C^6H^6O^4$$

en el segundo,

$$C^{10}H^8O^4+4HO=C^4H^4O^4+C^6H^6O^4+4H.$$

La composicion del ácido angélico se representa por la fórmula:

$$C^{10}H^8O^4=4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDO OLÉICO.

§ 1118. Este ácido se obtiene por la saponificacion de los aceites vejetales no secantes y de las grasas animales, y es uno de los productos accesorios de la fabricacion de las bujías esteáricas. Para obtener el ácido oléico puro, por medio del ácido bruto que producen las fábricas de bujias, se pone en digestion este último por algunas horas con la mitad de su peso de massicot en polvo fino, formándose entonces una mezcla de oleato y de margarato de plomo. Agitando esta mezcla con dos veces su volúmen de éter, y dejándola despues en reposo por espacio de veinte y cuatro horas, se disuelve solo el oleato de plomo, mientras que el margarato queda sin disolver. Tratada la disolucion etérea del oleato de plomo con ácido clorídrico diluido, se disuelve el ácido oléico en el éter á medida que se separa, y viene á quedar en la superficie de la mezcla. Se evapora la disolucion etérea, se trata el ácido con potasa y se añade una disolucion saturada de sal marina para separar el jabon en forma de grumos. Se purifica este

último por espresion y se redisuelve de nuevo; en seguida se descompone con ácido tártrico, con lo que se produce ácido oléico puro que se priva del agua que haya arrastrado, desecándole en baño de maría.

El ácido oléico puro es un líquido incoloro y trasparente, de consistencia oleosa, sin olor ni sabor. Es mas ligero que el agua y no enrojece la tintura de tornasol. A unos 4° se cuaja, formando una masa cristalina muy dura; cuando se enfria fuertemente, su disolucion alcoólica saturada deposita el ácido en agujas delgadas. La destilacion le altera produciendo gases carburados, ácido carbónico y ácido acético, ácidos caprílico y cáprico, asi como tambien un aceite hidrocarbonado cargado de ácido sebácico.

Espuesto en contacto del aire, el ácido oléico en forma sólida, no se altera sensiblemente: por el contrario, el ácido líquido se altera rápidamente, se enrancia y pierde la propiedad de solidificarse cuando se espone al frio.

Cuando el ácido oléico está puro produce, destilándole hasta sequedad, mucho ácido sebácico, cáprico y caprílico. Cuando se ha modificado por haber estado espuesto al contacto del aire, no dá sensiblemente estos productos. El ácido nitroso convierte al ácido oléico en un ácido isomérico, sólido á la temperatura ordinaria, á que se dá el nombre de *ácido elayídico*. El ácido azótico concentrado ataca vivamente al oléico, con auxilio del calor, desprende abundantes vapores rutilantes y dá orígen á un gran número de ácidos que pertenecen á la série fórmica y á la oxálica. El ácido sulfúrico concentrado, le disuelve dando orígen á un compuesto designado con el nombre de *ácido sulfo-oleico*, que se descompone por la accion del agua; segun que esta descomposicion se verifica en frio ó en caliente, dice M. Fremy, que se forman dos ácidos distintos: al primero le dá el nombre de *ácido meta-oléico* y al segundo el de *ácido hidroléico*. El hidrato de potasa, bajo la influencia de una temperatura de 220 grados, trasforma al ácido oléico en una mezcla de ácido acético y de ácido palmítico, como lo esplica la ecuacion siguiente:

$$C^{36}H^{34}O^{4}+4HO=C^{4}H^{4}O^{4}+C^{32}H^{32}O^{4}+4H.$$

La composicion del ácido oléico se representa por la fórmula:

$$C^{36}H^{34}O^{4}.$$

ACIDO ELAÍDICO.

§ 1119. Este ácido se obtiene haciendo obrar el azoato de oxídulo de mercurio ó el vapor nitroso sobre el ácido oléico. Pueden reemplazarse los vapores nitrosos por una pequeña cantidad de ácido azótico fumante, saturada de este producto. La conversion del ácido oléico en ácido elaídico, se verifica sin que la materia cambie de composicion ni de peso: tal vez esta trasformacion es el resultado de la accion del ácido nitroso sobre algunos vestigios de materia orgánica fácilmente alterable; al menos, en esta trasformacion se ha demostrado la produccion de una pequeña cantidad de azoato de amoniaco, así como tambien la de un cuerpo oleoso é indiferente.

El ácido elaídico se funde á los 45°. Es insoluble en agua, pero se disuelve en gran proporcion en el alcool, separándose de una disolucion concentrada en forma de hermosas láminas nacaradas parecidas al ácido benzóico. Cuando se mantiene por cierto tiempo el ácido elaídico fundido en contacto del aire, absorve una gran proporcion de oxígeno, se enrancia y no puede solidificarse por medio del ácido nitroso. Bajo influencias oxidantes y especialmente bajo la del hidrato de potasa, se convierte en una mezcla de ácido acético y palmítico, con desprendimiento de hidrógeno, del mismo modo que el ácido oléico.

La composicion del ácido elaídico, lo mismo que la del ácido oléico, se representa por la fórmula:

$$C^{36}H^{34}O^{4}.$$

En el aceite de mostaza, lo mismo que en el de colza, se encuentra un ácido líquido designado con el nombre de *ácido brasoléico*, que tiene la propiedad de trasformarse en un ácido sólido isomérico bajo la influencia de los vapores nitrosos: lo mismo sucede con el ácido *doéglico*, ácido graso líquido estraido del aceite de delfin. Quizá los ácidos angélico y canfólico son los homólogos del ácido elaídico: en tal caso faltaria averiguar los ácidos líquidos isoméricos homólogos del ácido oléico.

§ 1120. Al lado de los ácidos anteriores, deben colocarse otros que presentando incontestables analogías con ellos, difieren, no obstante, en su modo de conducirse. Estos ácidos, á que M. Hofmann propone que se dé el nombre de *ácidos aromáticos*, atendiendo su orígen, y cuyo tipo puede considerarse que es el ácido benzóico, están unidos entre sí por relaciones enteramente semejantes á las que unen los ácidos del grupo fórmico; es decir: que cada término difiere del precedente por la adicion de C^2H^2: en una palabra, son ácidos homólogos.

Estos ácidos, al contrario de los del grupo fórmico, tienen una gran tendencia á cambiar 1 ó 2 moléculas de hidrógeno, por 1 ó 2 de vapor nitroso. Bajo la influencia de la barita ó de la cal, se convierten en carbonato y en un carburo de idrógeno correspondiente: esta reaccion se verifica con gran precision y no se forma como con los ácidos anteriores una série de carburos de hidrógeno poliméricos. Representando estos ácidos por la fórmula general

$$C^mH^nO^4$$

tendremos siempre:

$$C^mH^nO^4+2BaO=2(CO^2,BaO)+C^mH^{n-2}.$$

Las sales alcalinas anhidras que forman estos ácidos, se trasforman por destilacion en compuestos análogos á los que producen los acetatos, dejando por resíduo carbonato.

ACIDO BENZÓICO.

§ 1121. El ácido benzóico se encuentra enteramente formado en un gran número de productos naturales con especialidad en los bálsamos, particularmente en el bálsamo de Tolú y en el benjuí, de donde trae su nombre. Se forma en gran número de reacciones.

Sometiendo á la accion del calor el ácido hipúrico que se encuentra en las orinas de todos los animales herbívoros, se sublima el ácido benzóico.

Las materias animales como la caseina y la gelatina, dan una pequeña cantidad de ácido benzóico, cuando se someten á la accion oxidante del ácido crómico ó de una mezcla de ácido sulfúrico y de peróxido de manganeso.

La amigdalina, sustancia cristalizada que se halla en las almendras amargas, se trasforma igualmente en ácido benzóico, bajo la influencia del ácido azótico.

Por último, la esencia de almendras amargas puede trasformarse enteramente en ácido benzóico, por simple esposicion al contacto del aire.

En efecto, la fórmula de la esencia de almendras amargas, es:

$$C^{14}H^6O^2=C^{14}H^5O^2+H.$$

Por espacio de mucho tiempo se ha considerado esta esencia como hidruro de un radical ternario, á que se dá el nombre de *benzoilo*. Aunque no haya podido aislarse este radical, se considera, no obstante, como muy probable su existencia, lo que permite esplicar un gran número de hechos. Más adelante veremos que los resultados obtenidos en estos últimos tiempos han obligado á abandonar esta hipótesis.

Tratando este hidruro por cloro, se obtiene el compuesto:

$$C^{14}H^5O^2,Cl$$

que tratado á su vez con agua, dá ácido clorídrico y ácido benzóico. En efecto, tenemos:

$$C^{14}H^5O^2,Cl+2HO=ClH+C^{14}H^5O^3,HO.$$

Espuesto al contacto del aire, el aceite de almendras amargas se convierte del mismo modo en ácido benzóico.

$$C^{14}H^{5}O^{2},H+2O=C^{14}H^{5}O^{3}+HO.$$

El ácido benzóico se prepara generalmente sometiendo á un calor suave el benjuí quebrantado y poniéndole en un barreño sobre el cual se coloca un largo cono de carton, en cuyo vértice hay un agujero. El ácido benzóico se sublima y se condensa en forma de agujas muy lijeras sobre las paredes del cono. Se purifica por una segunda sublimacion.

Tambien puede prepararse con la orina de los mamíferos herbívoros, evaporándolas, precipitando el ácido hipúrico por medio del ácido clorídrico y calentando el ácido hipúrico impuro con ácido sulfúrico. En este caso presenta siempre un lijero olor de orina, que se hace desaparecer sublimándole con un poco de benjuí.

El ácido benzóico cristaliza en agujas exagonales, ó en láminas flexibles, blancas, diáfanas y nacaradas. Cuando está puro es inodoro; si se calienta, adquiere un olor picante. Su sabor es cálido. Enrojece débilmente el tornasol, se funde á 120° y hierve á 245°. La densidad de su vapor es igual á 4,27. El agua disuelve $^{1}/_{25}$ de su peso á 100° y $^{1}/_{200}$ solamente á la temperatura ordinaria.

El ácido sulfúrico concentrado se combina con el ácido benzóico. El cloro dá orígen á diversos productos de sustitucion. El ácido azótico concentrado obra sobre él con auxilio de un calor suave, y forma, segun la duracion del contacto, dos ácidosazoa dos representados por las fórmulas:

Acido nitrobenzóico. . . . $C^{14}\begin{pmatrix}H^{4}\\AzO^{4}\end{pmatrix}O^{3}+HO$

y

Acido binitrobenzóico . . . $C^{14}\begin{pmatrix}H^{3}\\(AzO^{4})^{2}\end{pmatrix}O^{3},HO$

El ácido benzóico se emplea algunas veces en medicina como estimulante. Introducido en la economía, se trasforma en ácido hipúrico.

§ 1122. Los benzoatos alcalinos se emplean en la análisis para separar el peróxido de hierro del protóxido.

En los benzoatos néutros el oxígeno del ácido es triple del de la base.

Existen benzoatos ácidos y benzoatos básicos. Los benzoatos solubles dan, añadiéndoles un ácido mineral, un precipitado de ácido benzóico.

Sometidos á la accion del calor, todos los benzoatos se descomponen, dando productos variables, segun la naturaleza de la base de la sal.

Destilando, por ejemplo, el benzoato de barita ó de cal con un esceso de cal, queda carbonato de cal y destila un aceite pardo que contiene á la vez *benzona*, *benceno* y un cuerpo isomérico de la *naftalina*, resultados fáciles de esplicar. Tendremos:

$$C^{14}H^{6}O^{4},2CaO=2(CO^{2},CaO)+\underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benceno.}}$$

$$C^{14}H^{5}O^{3},CaO=CO^{2},CaO=\underbrace{C^{13}H^{10}O}_{\text{Benzona.}}$$

$$2\underbrace{(C^{13}H^{5}O)}_{\text{Benzona.}}+CaO=CO^{2},CaO+\underbrace{C^{25}H^{5}.}_{\text{Hidrocarburo.}}$$

El benzoato de amoniaco destilado, dá agua y un producto azoado líquido y volátil que se designa con el nombre de *benzonitrilo*. Tendremos:

$$C^{14}H^{5}O^{3},AzH^{3},HO=4HO+C^{14}H^{5}Az.$$

Este último producto que puede considerarse como *cianuro de fenilo*, regenera bajo la influencia de los álcalis y el agua, ácido benzóico y amoniaco.

El benzoato de amoniaco perdiendo solamente 2 equivalentes, se convierte en una amida, la benzamida, cuya composicion se representa por la fórmula

$$C^{14}H^5O^2,AzH^2.$$

Este compuesto puede obtenerse con facilidad, ya tratando el cloruro de benzóilo con gas amoniaco seco, ya haciendo obrar una disolucion acuosa de amoniaco sobre éter benzóico.

Bajo la influencia de los ácidos y de las bases, esta sustancia puede fijar agua y reproducir el benzoato de amoniaco.

ACIDO NITROBENZÓICO.

§ 1123. Tratando el ácido benzóico con un esceso de ácido nítrico fumante, á la temperatura de la ebulicion, se produce un abundante desprendimiento de vapores rutilantes. Si cuando cesa este desprendimiento, se deja enfriar el líquido, se depositan gradualmente cristales de ácido nitrobenzóico, que se purifican por nuevas cristalizaciones en agua hirviendo.

Este ácido se obtiene tambien por la accion prolongada del ácido azótico del comercio sobre muchas sustancias y especialmente sobre el ácido cinámico y la esencia de canela.

El ácido nitrobenzóico se disuelve con facilidad en agua hirviendo: si la cantidad de agua que se emplea para disolverle es insuficiente, se funde en forma de un aceite pesado: por enfriamiento se deposita en cristalitos incoloros. A la temperatura ordinaria no le disuelve el agua mas que en muy corta proporcion; el alcool y el éter le disuelven con facilidad.

Los cristales desecados se funden á 127°: mantenidos á esta temperatura se subliman sin alteracion. Su vapor escita fuertemente la tos.

Cuando se destila, se descompone siempre cierta porcion que dá productos pircumáticos.

Los ácidos azótico y clorídrico hirviendo, le disuelven sin alterarle.

El sulfidrato de amoniaco ataca al ácido nitrobenzóico: se deposita azufre y se obtiene un ácido amidado, el *ácido benzámico*.

Introduciendo en la economía ácido nitrobenzóico, este se trasforma en ácido nitrohipúrico, resultado análogo al que produce el ácido benzóico.

Su composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{14}H^5(AzO^4)O^4{=}C^{14}H^5AzO^8.$$

ACIDO BINITROBENZÓICO.

§ 1124. Para obtener este ácido, se calienta una mezcla de partes iguales de ácido azótico fumante y de ácido sulfúrico en su maximum de concentracion; despues se echa en pedacitos ácido benzóico fundido. Cuando la disolucion del ácido benzóico es completa, se calienta suavemente hasta que el líquido ácido se enturbie mucho: se deja entonces enfriar, despues se añade agua, y bien pronto se separan copos amarillentos que quedan blancos lavándolos. Cuando las aguas de locion cesan de presentar una reaccion ácida, se deseca el producto comprimiéndole entre papeles de estraza, se disuelve despues en alcool y se abandona la disolucion á la evaporacion espontánea.

Preparado asi el ácido binitrobenzóico, tiene la forma de prismas acortados incoloros y muy brillantes. Se funde á una temperatura poco elevada. Calentándole con precaucion se sublima enteramente en agujas delgadas. El agua fria no disuelve mas que algunos vestigios, pero disuelve mucho más en caliente. Por enfriamiento deja depositar el ácido en la misma forma de agujas

delgadas. El alcool y el éter le disuelven en mayores proporciones, sobre todo en caliente.

El acido azótico del comercio le disuelve muy bien en caliente sin alterarle; por enfriamiento le abandona en forma de cristales limpios y brillantes.

El ácido sulfúrico concentrado le disuelve sin alterarle á un calor suave; pero elevando la temperatura le descompone.

La composicion del ácido binitrobenzóico se representa por la fórmula:

$$C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{4}=C^{14}H^{4}Az^{2}O^{12}.$$

ÁCIDO TÓLUICO.

§ 1125. Este compuesto se obtiene por la accion de los agentes oxidantes sobre el cimeno, aceite hidrocarbonado que se encuentra en la esencia de comino.

Para prepararle se hace obrar el ácido azótico muy diluido sobre este hidrocarburo. Si el ácido estuviese más concentrado, la oxidacion sería muy violenta, y muy difícil de conducir la reaccion. Se conoce que ha terminado la operacion, cuando no sobrenada aceite en la superficie del agua del recipiente, sino cristales blancos muy lijeros. Si se suspende en este momento la destilacion, al enfriarse se llena de cristales la retorta. Cuanto más diluido esté el ácido azótico, más lenta es la reaccion, pero tambien el producto obtenido es más puro.

Empleando un ácido azótico más concentrado, se obtendria una gran cantidad de un ácido nitrogenado.

El ácido tóluico se presenta en forma de agujas delgadas cuando se separa por enfriamiento de una disolucion acuosa hirviendo. Se disuelve casi en todas proporciones en el espíritu de madera, el alcool y el éter.

Se funde por el calor y se sublima en agujas hermosas: cuando está puro, carece enteramente de sabor y olor: si es impuro, tiene un olor semejante al de las almendras amargas.

El ácido azótico concentrado le convierte en ácido nitrotóluico. Destilado con cal ó barita, se trasforma en ácido carbónico y en tolueno, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$C^{16}H^{8}O^{4}=2CO^{2}+C^{14}H^{8}.$$

La composicion del ácido tóluico se representa por la fórmula:

$$C^{16}H^{8}O^{4}.$$

Su generacion por medio del cimeno, puede esplicarse por la ecuacion:

$$\underbrace{C^{20}H^{14}}_{\text{Cimeno.}}+16O=\underbrace{C^{4}H^{2}O^{8}}_{\text{Ac. oxálico.}}+\underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Ac. tóluico.}}+4HO.$$

ÁCIDO CUMÍNICO.

§ 1126. Este ácido se obtiene por la accion de la potasa sobre el principio oxigenado de la esencia de comino. En efecto, tenemos:

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{2}}_{\text{Es. de comino.}}+KO,HO=\underbrace{C^{20}H^{11}O^{3},KO}_{\text{Ac. cumínico.}}+2H.$$

Cristaliza en hermosas láminas incoloras, de olor parecido al de las chinches.

Se funde á poco mas de 100° y hierve á los 260°. Sometido á la accion de un calor suave se sublima en hermosas agujas blancas.

El ácido azótico fumante le convierte en ácido nitrocumínico.

En presencia de un esceso de base, esperimenta una descomposicion enteramente semejante á la de los ácidos benzóico y tóluico. Tenemos:

$$C^{20}H^{12}O^4+2CaO=2(CO^2,CaO)+\underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{Cumeno.}}.$$

ACIDO CINNÁMICO.

§ 1127. Tratando con potasa cáustica el aceite de canela, se conduce como el de almendras amargas. Se desprende hidrógeno y se forma cinnamato de potasa.

$$C^{18}H^7O^2,H+KO,HO=C^{18}H^7O^3,KO+2H.$$

Descomponiendo el cinnamato alcalino por un ácido mineral, se separa el ácido cinnámico. Puede obtenerse en cristales bastante voluminosos, abandonando á la evaporacion espontánea una disolucion alcoólica.

El ácido cinnámico ofrece la mas perfecta semejanza con el ácido benzóico.

Destilado sobre un esceso de base alcalina, se descompone del modo siguiente:

$$\underbrace{C^{18}H^8O^4}_{\text{Ac. cinnámico.}}+2CaO=2(CO^2,CaO)+\underbrace{C^{16}H^8}_{\text{Cinnameno.}}.$$

Calentado con ácido azótico, se convierte sucesivamente en ácidos benzóico y nitrobenzóico.

Bajo la influencia del hidrato de potasa sólido y de una temperatura de 200°, el ácido cinnámico se fracciona, segun M. Chiozza, en ácidos acético y benzóico, desprendiendo hidrógeno, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$C^{18}H^8O^4+2(KO,HO)=C^4H^3O^3,KO+C^{14}H^5O^3,KO+2H.$$

La composicion del ácido cinnámico se representa por la fórmula:

$$C^{18}H^8O^4.$$

ACIDO SALICÍLICO.

§ 1128. Al lado del ácido benzóico debe colocarse un ácido que presenta la mayor semejanza con él en sus caractéres esteriores y que se le aproxima bastante en su composicion.

En efecto, el ácido salicílico se halla representado por la fórmula:

$$C^{14}H^5O^5+HO=C^{14}H^6O^6.$$

Existe, pues, entre este ácido y el benzóico la misma relacion que entre el ácido azótico y el azooso.

El ácido salicílico puede obtenerse, ya por la reaccion de la potasa sobre el *hidruro de salicilo*, ya por la de la misma base sobre el *aceite de gaultheria*. Este último método es preferible, porque permite obtener con gran facilidad y abundancia el ácido en cuestion.

La reaccion se esplica fácilmente en ambos casos.

$$\underbrace{C^{16}H^5O^4,H}_{\text{Hidr. de salicilo.}}+KO,HO=\underbrace{C^{14}H^5O^5,KO}_{\text{Ac. salicílico.}}+2H.$$

$$\underbrace{C^{14}H^5O^5,C^2H^3O}_{\text{Ac. de gaultheria.}}+KO,HO=\underbrace{C^{14}H^5O^5,KO}_{\text{Ac. salicílico.}}+\underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Esp. de madera.}}.$$

Preparado por uno ú otro de estos procedimientos, el ácido salicílico se presenta en forma de prismas bastante voluminosos, cuando se le hace cristalizar en alcool. Es inodoro. Bajo la influencia de una temperatura algo superior á 100° se funde y se sublima en agujas muy delgadas y muy brillantes.

Es poco soluble en agua fria, disolviéndose con mas facilidad en la caliente, de cuya solucion se separa, por enfriamiento, en agujas muy brillantes. Se di-

suelve fácilmente en el alcool, como tambien en el éter. La disolucion acuosa de este ácido dá con las sales de peróxido de hierro un color violado muy intenso y magnífico, enteramente característico.

El ácido salicílico en presencia del cloro, dá productos cristalizados, derivados por sustitucion: lo mismo que con el bromo.

El ácido azótico le trasforma primero en ácido indigótico y despues en ácido pícrico.

El ácido salicílico forma con las bases sales cristalizadas y bien definidas. Los salicilatos alcalinos sometidos á la destilacion dan un resíduo de carbonato y dejan desprender una materia oleosa conocida con el nombre de *hidrato de fenilo*. Tenemos:

$$\underbrace{C^{14}H^6O^6}_{\text{Acido salicílico.}}+2KO=2(C^2O^2,KO)+\underbrace{C^{12}H^6O}_{\text{Hidrato de fenilo.}}$$

La composicion del ácido salicílico se representa por la fórmula:

$$C^{14}H^6O^6.$$

CONSIDERACIONES SOBRE LOS ÁCIDOS ANHIDROS.

§ 1129. Todos los ácidos que hemos examinado en esta leccion son hidratados: cuantas tentativas se han hecho en un largo período, para aislar los *anhidridos* correspondientes, han sido infructuosas: así es que haciendo obrar el ácido fosfórico anhidro y todos los agentes de hidratacion mas enérgicos, no se ha conseguido mas que descomponer el ácido hidratado sin dejar en libertad el menor vestigio de ácido anhidro. Se habia ya desesperado de hallar estos anhidridos y hasta se habia creido que tal vez los ácidos monobásicos eran incapaces de producir compuestos de esta naturaleza, cuando M. Gerhardt en un trabajo de los más notables, ha venido á poner en evidencia su existencia del modo mas claro, fundándose en las siguientes consideraciones y con auxilio de las reacciones que vamos á describir.

Supongamos que todos los ácidos volátiles monobásicos se deriven del agua considerada bajo el mismo volúmen.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2=4 \text{ vol. vap.}$$

Reemplazando uno de los dos equivalentes de hidrógeno de esta agua, por 1 equivalente de acetilo ó de benzoilo, obtendremos los compuestos

$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2=4 \text{ vol. vap.}$$

$$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2=4 \text{ vol. vap.}$$

que no son mas que ácido acético y ácido benzóico al máximum de concentracion, y cuyas propiedades hemos descrito precedentemente.

Si reemplazamos en la molécula de la misma agua, el segundo equivalente de hidrógeno por un nuevo equivalente de acetilo ó de benzoilo, tendremos:

$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2=4 \text{ vol. vap.}$$

$$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right\}O^2=4 \text{ vol. vap.}$$

que representarán el ácido acético ó el benzóico anhidro: debiendo corresponder las fórmulas de estos ácidos, como el agua de que se derivan, á 4 volúmenes de vapor.

Si tal es realmente la constitucion de estos compuestos, es evidente que deberán originarse haciendo obrar cloruro de acetilo sobre acetato de potasa an-

hidro y cloruro de benzoilo sobre benzoato anhidro de la misma base: en efecto, en estos dos casos se obtienen los resultados siguientes:

$$C^4H^3O^3,KO+C^4H^3ClO^2=KCl+C^8H^6O^6$$
$$C^{14}H^5O^3,KO+C^{14}H^5ClO^2=KCl+C^{28}H^{10}O^6$$

que puede formularse del modo siguiente:

$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2+\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}=KCl+\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2$$

$$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2+\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\Cl\end{matrix}=KCl+\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Ahora bien: estos compuestos representan los ácidos acético y benzóico anhidros, y además las fórmulas anteriores corresponden á 4 vol. de vapor.

Por medio de este método, muy sencillo é ingenioso, M. Gerhardt ha podido aislar fácilmente un gran número de ácidos anhidros, y además producir ácidos dobles resultantes de la combinacion de ambos ácidos anhidros entre sí, resultado análogo al que presentan los éteres mistos. Asi es que haciendo obrar cloruro de acetilo sobre valerato de potasa seco, se obtiene un *ácido acetovalérico* que no difiere del ácido acético anhidro mas que en hallarse reemplazado 1 equiv. de acetilo por otro de valerilo. La formacion de este producto puede espresarse con facilidad por medio de la ecuacion siguiente:

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^9O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2+\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}=KCl+\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^{10}H^9O^2\end{matrix}\right\}O^2$$

De aqui se deduce que existen entre un anhidrido y el ácido hidratad que le corresponde las mismas relaciones que entre el éter y el alcool.

LECCION QUINCUAGÉSIMA-TERCERA.

ALDEHIDAS.—ACETONAS.

Qué es lo que se entiende por aldehida.—Relaciones entre estos cuerpos y los alcooles.—Exámen de las aldehidas mas importantes.—Aldehida vínica.—Aldehida butírica.—Aldehida valérica.—Aldehida enantílica.—Aldehida rútica.—Aldehida benzoica, ó hidruro de benzoilo.—Aldehida cumínica, ó hidruro de cumilo.—Hidruro de salicilo.—Generalidades sobre las aldehidas.—Consideraciones generales sobre las acetonas.

ALDEHIDAS.

§ 1130. Entre los alcooles y sus ácidos correspondientes vienen á colocarse unos compuestos que presentan marcadas y curiosas reacciones y á los que se ha dado el nombre de *aldehidas* por las manifiestas analogías que tienen con la aldehida vínica que puede considerarse como su verdadero tipo. Esta consideracion nos mueve á estudiar con alguna profundidad esta sustancia, como tambien la aldehida benzóica que se puede considerar como el primer término de un grupo análogo, aunque diferente bajo ciertos puntos de vista. Cuanto vamos á decir de estas dos sustancias, es perfectamente aplicable á las demás. Esta clasificacion de los cuerpos en grupos formados de compuestos análogos facilita en gran manera su estudio, pues que permite considerarlos bajo un punto de vista general y filosófico.

ALDEHIDA VÍNICA.

§ 1131. Este cuerpo, que ya entrevió Doebereiner, le obtuvo por primera vez en estado de pureza M. Liebig, á quien se debe su estudio completo. Se obtiene por la deshidrogenacion parcial del alcool, de donde trae su nombre. En efecto, se origina siempre que se somete el alcool á agentes de oxidacion, poco enérgicos, tales como el ácido crómico, una disolucion acuosa de cloro, una mezcla de ácido sulfúrico y de peróxido de manganeso, etc.

Las materias animales puestas en las mismas circunstancias, producen tambien cierta cantidad de aldehida.

Por último, en la esperiencia de la lámpara sin llama y en la calefaccion de los vapores de alcool y éter, se produce tambien aldehida. Segun M. Liebig, se obtiene este compuesto perfectamente puro operando del modo siguiente :

Se introduce en una retorta bastante capaz una mezcla de 6 partes de ácido sulfúrico, 4 de agua, 4 de alcool de 80° cent. y 6 de peróxido de manganeso finamente pulverizado. Esta mezcla, que se hincha notablemente al empezar la reaccion, debe ocupar todo lo más el tercio del volúmen de la retorta, y el lí-

quido resultante viene á condensarse en un recipiente que se debe tener rodeado de hielo. El producto condensado contiene bastantes impuridades. Es en efecto, una mezcla de agua, de aldehida, de alcool y de éter, de éteres acético y fórmico, de acetal, etc. Para separar la aldehida se somete á la destilacion en baño de maría á una temperatura que no debe pasar de 50°. El nuevo producto obtenido, se introduce con el doble de su volúmen de éter en una vasija que se pone dentro de una mezcla refrigerante. Se hace llegar gas amoniaco seco hasta saturacion, y bien pronto se separan hermosos cristales incoloros que se lavan con éter y se desecan por simple esposicion al contacto del aire. Estos cristales constituyen una combinacion de aldehida y de amoniaco: despues de disueltos en una pequeña cantidad de agua, se destilan en baño de maría con ácido sulfúrico diluido. El producto destilado y seco sobre cloruro de cálcio fundido, se rectifica despues en baño de maría, teniendo cuidado de que la temperatura de este último no pase de 30°.

Puede reemplazarse en esta preparacion la mezcla de ácido sulfúrico y de peróxido de manganeso, por otra de ácido sulfúrico y de bicromato de potasa. Se forma igualmente una proporcion notable de aldehida por la destilacion seca del ácido láctico y del lactato de cobre.

§ 1152. Sea cualquiera el método empleado para su preparacion, la aldehida es un líquido incoloro, dotado de gran movilidad, de olor sofocante que escita constricciones de pecho. Es completamente néutro. Su densidad es 0,790 á 18°: la de su vapor es 1,532: hierve entre 21 y 22°. El agua, el alcool y el éter le disuelven en todas proporciones.

Espuesta al aire, sobre todo en presencia del amoniaco, la aldehida se altera rápidamente esparciendo un olor parecido al de las chinches. Parece convertirse en esta circunstancia en ácido acético. La presencia del negro de platino acelera singularmente esta trasformacion.

El agua de cloro y el ácido azoótico verifican prontamente la conversion de la aldehida en ácido acético. El cloro y el bromo secos la atacan con energía, produciendo *cloral y bromal* que se derivan de ella por un simple fenómeno de sustitucion.

Una disolucion de aldehida se altera rápidamente cuando se la hierve con otra de potasa cáustica: toma color oscuro y bien pronto se separa una materia de aspecto resinoso, de color pardo á que se dá el nombre de *resina de aldehida*. Esta misma resina parece producirse cuando se espone al aire una disolucion alcoólica de potasa.

Haciendo pasar vapores de aldehida por cal potasada colocada en un tubo calentado, la mezcla toma color pardo, despues se decolora produciendo un abundante desprendimiento de hidrógeno: la aldehida se convierte completamente en esta circunstancia en acetato, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$C^4H^4O^2+KO,HO=C^4H^3O^3,KO+2H.$$

El amoniaco se une directamente con la aldehida produciendo una combinacion cristalizada que afecta la forma de romboedros agudos, bastante voluminosos, incoloros, brillantes, trasparentes y muy refringentes. Se funden entre 70 y 80 grados, y destilan sin alterarse: su vapor es inflamable. Este compuesto es muy soluble en agua, mucho menos en alcool y casi insoluble en éter.

Se altera gradualmente al aire tomando color pardo: destilado con barita ó cal cáustica se altera, deja desprender amoniaco acompañado de una materia enteramente diferente de la aldehida.

Introduciendo en un balon de vidrio una disolucion de aldehidato de amoniaco y añadiendo otra de azoato de plata, la mezcla se descompone á la temperatura de la ebulicion, cubriéndose el balon de una capa especular de plata metálica.

El ácido sulfídrico convierte la aldehida en *hidruro de sulfoacetilo*. La reaccion se esplica por medio de la ecuacion siguiente:

$$C^4H^4O^2+2SH=C^4H^4S^2+2HO.$$

Este compuesto se prepara haciendo pasar una corriente de ácido sulfídrico por una disolucion acuosa de aldehida: el líquido se enturbia y bien pronto deja depositar un aceite claro que es una combinacion definida de hidruro de sulfoacetilo y de ácido sulfídrico. Añadiendo á este aceite algunas gotas de ácido sulfúrico, ó bien haciendo llegar á él unas cuantas burbujas de gas clorídrico, se cuaja en una masa cristalina dejando desprender ácido sulfídrico. Estos cristales son hidruro de sulfoacetilo. Se purifican redisolviéndolos en alcool y haciéndolos cristalizar de nuevo.

El hidruro de sulfoacetilo cristaliza en agujas brillantes, enteramente blancas, de olor aliáceo desagradable; empieza á sublimarse á 45° en forma de copos lijeros. Los cristales se disuelven en alcool y éter y lijeramente en agua en la que sobrenadan, y destilan á la vez con ella. La solucion alcoólica deposita este cuerpo sobre las paredes de las vasijas en forma dendrítica.

Bajo la influencia simultánea del amoniaco y del ácido sulfídrico, la aldehida se trasforma en una base sulfurada á que se ha dado el nombre de *thialdina*: producto que se forma igualmente cuando se hace pasar una corriente de gas amoniaco, por una disolucion de sulfidrato de hidruro de sulfoacetilo: su formacion se esplica por medio de la ecuacion siguiente:

$$3(C^4H^4O^2,AzH^3)+6SH=C^{12}H^{13}AzS^4+2(SH,AzH^3)+6HO.$$

La thialdina se separa de sus disoluciones en cristales voluminosos que presentan la forma del sulfato de cal. Estos cristales son muy refringentes, tienen un sabor aromático, se funden á 45° y se volatilizan sin resíduo á la temperatura ordinaria. Destilados con agua pasan sin alteracion. Destilados solos, esperimentan, por el contrario, una completa descomposicion. La thialdina forma con los ácidos sales néutras y perfectamente cristalizadas.

Bajo la influencia del amoniaco y del sulfuro de carbono, la aldehida dá un producto cristalizado dotado de propiedades débilmente alcalinas, que se designa con el nombre de *carbotialdina*. Este compuesto se obtiene fácilmente añadiendo sulfuro de carbono á una disolucion alcoólica de aldehidato de amoniaco. Su formacion puede esplicarse por medio de la ecuacion siguiente :

$$2C^4H^4O^2,AzH^3+2CS^2=C^{10}H^{10}Az^2S^4+4HO.$$

El ácido cianídrico y la aldehida, dan por su reaccion mútua un producto cristalizado que tiene propiedades alcalinas muy débiles, cuya composicion es análoga á la de la thialdina y se produce en circunstancias exactamente semejantes: por esta razon se le dá el nombre de *hidrocianaldina*. La formacion de este producto puede espresarse por medio de la ecuacion:

$$3(C^4H^4O^2,AzH^3)+3CyH+2ClH=6HO$$
$$+2(ClH,AzH^3)+C^{18}H^{12}Az^4$$

Hidrocianaldina.

Cuando en vez de operar de este modo, se mezcla con ácido cianídrico una disolucion acuosa de aldehidato de amoniaco, empleando 1 parte del primero y 2 del segundo, si se añade á la mezcla un esceso de ácido clorídrico, se obtiene cloridrato de una base particular á que se dá el nombre de *alanina*.

La formacion de esta sustancia se esplica por medio de la ecuacion siguiente:

$$C^4H^4O^2+C^2AzH+2HO=C^6H^7AzO^4.$$

La alanina cristaliza en forma de prismas oblícuos de base rombal, dotados de un brillo nacarado, duros y que crujen entre los dientes: se combina fácilmente con los ácidos y forma sales que cristalizan con facilidad: se une tambien con muchas sales metálicas. La reaccion más curiosa que presenta esta sustancia que es isomérica del éter carbámico, de la lactamida ó ámida láctica y de la sarcosina, es su completa trasformacion en ácido láctico bajo la influencia

del ácido nitroso. La reaccion se esplica fácilmente por medio de la ecuacion:

$$C^8H^7NO^4+AzO^3=C^6H^6O^6+2Az+HO.$$

Esta combinacion curiosa es homóloga del glicócolo y de la leucina, con quienes presenta las mas notables analogías.

Haciendo pasar vapores de ácido ciánico por la aldehida anhidra y teniendo cuidado de enfriar la mezcla con hielo, se desprende gas carbónico en abundancia y bien pronto se obtiene una sustancia densa que presenta el aspecto del borax calcinado. En esta reaccion se forman diversas sustancias, en cuyo número figura un ácido particular que se designa con el nombre de *ácido trigénico*. La formacion de este producto se esplica por medio de la ecuacion:

$$C^4H^4O^2+3C^2AzHO^2=2CO^2+C^8H^7Az^3O^4.$$

La aldehida se une con los bisulfitos alcalinos, con los que forma compuestos cristalizables.

La composicion de la aldehida se espresa por la fórmula:

$$C^4H^4O^2=4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1133. A cada alcool corresponde una sustancia análoga á la que acabamos de describir y que sirve de intermedio entre este alcool y el ácido correspondiente: no haremos mas que indicar compendiosamente los homólogos de la aldehida vínica, pues que los rasgos que acabamos de trazar respecto de este producto, nos permiten deducir las propiedades mas sobresalientes de estos diferentes homólogos.

HIDRURO DE BUTÍRILO Ó ALDEHIDA BUTÍRICA.

§ 1134. Este compuesto se forma en pequeña cantidad en la destilacion del butirato de cal: se obtiene una sustancia análoga destilando materias animales, caseina, albúmina ó gelatina con una mezcla de ácido sulfúrico y de peróxido de manganeso. Estos dos productos, aunque presentan sensiblemente los mismos caractéres, difieren, sin embargo, uno de otro en algunas propiedades: asi es que, mientras el producto obtenido por la destilacion del butirato de cal hierve á 95°, el segundo hierve entre 70 y 75° y además la densidad del primero es algo mayor que la del segundo.

Poco solubles en agua, ambos se disuelven en todas proporciones en alcool: y ambos se acidifican prontamente, trasformándose en ácido butírico.

Mientras que el primero no parece formar ninguna combinacion con el amoniaco gaseoso, el segundo se le une con la mayor facilidad, dando muy hermosos cristales que se presentan en forma de octaedros agudos de base rombal.

Bajo la influencia simultánea del amoniaco y del ácido sulfídrico, se forma un producto sulfurado parecido á la tialdina y dotado, como ella, de propiedades básicas. El hidruro de butírilo forma con los bisulfitos alcalinos, combinaciones cristalizadas análogas á las que produce la aldehida vínica.

La composicion del hidruro de butírilo, se representa por la fórmula:

$$C^8H^8O^2=4 \text{ vol. vap.}$$

HIDRURO DE VALERILO Ó ALDEHIDA VALÉRICA.

§ 1135. Este compuesto se obtiene en estado de mezcla con la valerona en la destilacion seca del valerato de barita: tambien se obtiene en pequeña cantidad por la accion de una mezcla de ácido sulfúrico y de bicromato de potasa sobre aceite de ricino: pero el mejor método que puede seguirse para la preparacion de este producto, consiste en hacer obrar una mezcla de ácido sulfúrico y de bicromato de potasa sobre alcool amílico. Las proporciones que se emplean para obtener mejor resultado, son las siguientes:

Alcool amílico. . . . . 11 partes.

Bicromato de potasa. . . . . 12 1/2 partes.
Acido sulfúrico, en su máximum de concentracion. 16 1/2

Se diluye el ácido en su volúmen de agua; despues se mezcla gradualmente con el aceite, teniendo cuidado de enfriarle: se introduce en seguida la solucion caliente de bicromato de potasa en una retorta espaciosa, á la que se hace llegar en pequeñas porciones la mezcla anterior. El calor desprendido es bastante considerable para destilar la mayor parte del hidruro de valerilo: la destilacion se completa por medio del calor.

El líquido condensado en el recipiente se lava con una disolucion diluida de potasa; despues se agita con otra concentrada de bisulfito de sosa: se obtienen cristales que se purifican disolviéndolos de nuevo en alcool y evaporando la disolucion: por último, estos cristales se destilan con carbonato de sosa: se recoje entonces un aceite que se deseca sobre cloruro de cálcio y se somete en seguida á la destilacion.

§ 1136. El hidruro de valerilo es un líquido claro, incoloro, que hierve á 110°. Su densidad es 0,820: la de su vapor es igual á 2,96. Su sabor es urente; su olor vivo y penetrante: se inflama y arde con una llama viva. Bajo la influencia del oxígeno y del negro de platino, el hidruro de valerilo se trasforma rápidamente en ácido valérico: todos los cuerpos oxidantes le hacen sufrir la misma trasformacion.

En presencia del ácido sulfídrico y del amoniaco, el hidruro de valerilo dá un producto sólido cristalizable que probablemente es homólogo de la thialdina. El hidruro de valerilo se combina inmediatamente con los bisulfitos alcalinos como la aldehida comun.

La composicion del hidruro de valerilo se espresa por la fórmula:

$$C^{10}H^{10}O^{2}=4 \text{ vol. vap.}$$

HIDRURO DE OENANTILO Ó ALDEHIDA OENANTÍLICA.

§ 1137. Este producto se obtiene por la destilacion seca del aceite de ricino. El líquido condensado en el recipiente es muy complejo; se compone de hidruro de oenantilo, de ácido oenantílico, de un poco de acroleina, asi como tambien de ácidos grasos sólidos que pueden ser arrastrados. Para separar de esta mezcla la aldehida oenantílica, se agita con una disolucion alcalina que no disuelve mas que los ácidos; se purifica el aceite insoluble, poniéndole en digestion sobre cloruro de cálcio, y rectificándole.

Es preferible, despues de haber tratado el producto bruto de la destilacion con carbonato de sosa, agitar el aceite que sobrenada con una disolucion concentrada de bisulfito de sosa: de este modo se obtiene una hermosa combinacion cristalizada que se purifica con nuevas cristalizaciones y de la que se separa el hidruro de oenantilo descomponiéndola en caliente por agua acidulada con ácido sulfúrico ó clorídrico.

§ 1138. El hidruro de oenantilo es un líquido incoloro, muy claro, de olor penetrante y aromático: su sabor, primero azucarado, tiene un dejo muy acre. Es insoluble en agua: el alcool y el éter le disuelven en todas proporciones. Su densidad es 0,827 á 17°; la de su vapor es 4,170: hierve á los 156°.

El hidruro de oenantilo se combina con el agua cuando se espone húmedo á la accion de un frio prolongado: asi se obtienen cristales perfectamente definidos que contienen 1 eq. de agua para otro de hidruro de oenantilo.

El hidruro de oenantilo absorve rápidamente el oxígeno bajo la influencia del negro de platino y se convierte en ácido oenantílico: la misma trasformacion se produce bajo la influencia de los cuerpos oxidantes, tales como el ácido azótico ó el crómico, ó lo que es lo mismo, bajo la influencia de una mezcla de ácido sulfúrico y de bicromato de potasa. Cuando se añade amoniaco al hidruro

de oenantilo y se echa en el líquido una disolucion de azoato de plata, se produce una masa blanca que se descompone con auxilio del calor, produciendo un espejo metálico análogo al que dá la aldehida en las mismas circunstancias.

El gas amoniaco seco es absorvido vivamente por el hidruro de oenantilo: la mezcla se calienta notablemente, lo que parece indicar que se ha producido una combinacion, pero esta no parece dotada de gran estabilidad.

Bajo la influencia simultánea del ácido sulfídrico y del amoniaco, el hidruro de oenantilo dá un producto oleoso, pesado, de olor sulfurado desagradable, pero que no presenta ningun carácter definido.

El hidruro de oenantilo se une con los bisulfitos alcalinos con desprendimiento de calor y forma combinaciones perfectamente cristalizadas.

Una disolucion muy concentrada de potasa cáustica fracciona el hidruro de oenantilo en ácido oenantílico, que se une con la materia alcalina y un aceite más rico en carbono, cuya composicion no es bien conocida.

La composicion del hidruro de oenantilo se representa por la fórmula:

$$C^{14}H^{14}O^{2}{=}4 \text{ vol. vap.}$$

HIDRURO DE RUTILO Ó ALDEHIDA RÚTICA.

§ 1139. Este compuesto forma casi la totalidad de la esencia de ruda del comercio. Purificada esta última por algunas rectificaciones tiene un punto de ebulicion fijo que es de 228°: se solidifica á los 2 grados bajo cero, presentando la forma de láminas brillantes enteramente análogas á la esencia de anís concreta. Su olor es desagradable; su sabor ácre y aromático, tiene un dejo amargo. La densidad del hidruro de rutilo es de 0,837° á 18°. La densidad de su vapor es igual á 5,83. Haciendo pasar una corriente de gas amoniaco seco por una disolucion alcoólica de hidruro de rutilo, puesta en una mezcla refrigerante, se separa una materia cristalina que se liquida á 0° regenerando el amoniaco y el hidruro de rutilo. Calentado con cloruro de zinc fundido, este producto se descompone dando un hidrógeno carbonado. El hidruro de rutilo se une con los bisulfitos alcalinos, con los que forma combinaciones cristalizadas.

El ácido sulfúrico concentrado disuelve el hidruro de rutilo, tomando un color rojo pardo; añadiendo agua al líquido ácido, se separa hidruro de rutilo sin alterar. El ácido azótico del comercio oxida prontamente el hidruro de rutilo con auxilio de una débil elevacion de temperatura: el principal producto de esta reaccion es el ácido pelargónico. Moderando la reaccion se obtiene una notable cantidad de ácido rútico: si, por el contrario, se prolonga la accion del ácido azótico, se obtiene una série de ácidos homólogos inferiores al ácido pelargónico.

Una disolucion acuosa de azoato de plata no es atacada sensiblemente por el hidruro de rutilo. Por el contrario, otra de azoato de plata amoniacal, se reduce prontamente; la plata metálica se deposita y cubre la superficie del líquido, asi como tambien las paredes de la vasija, con una película especular.

Haciendo pasar un esceso de gas clorídrico por una disolucion alcoólica de hidruro de rutilo, este producto se modifica molecularmente. Tratando con agua el líquido ácido, se separa un aceite que, lavado con agua alcalizada y despues rectificado, tiene un olor de frutos muy suave, bien diferente del olor desagradable del hidruro de rutilo. Despues de frio este aceite cristaliza, y los cristales solo se funden á +13°. Este producto, que tiene exáctamente el mismo punto de ebulicion y la misma composicion que el hidruro de rutilo, solo se diferencia de él en que se disuelve en frio con mucha facilidad en el ácido sulfúrico concentrado sin tomar color y dando un ácido copulado. El hidruro de rutilo no produce nada semejante á esto.

La composicion del hidruro de rutilo se espresa por la fórmula:

$$C^{20}H^{20}O^{2}=4 \text{ vol. vap.}$$

HIDRURO DE BENZOILO Ó ALDEHIDA BENZÓICA.

§ 1140. Este compuesto se produce en un gran número de circunstancias; se obtiene con mas comodidad y abundancia destilando las almendras amargas con agua. Este producto no preexiste en estas simientes; resulta de la accion de un fermento particular á que se dá el nombre de *sinaptasa* sobre un principio cristalizable contenido en las almendras, la *amigdalina,* que puede fácilmente estraerse tratándolas con alcool. Este mismo fermento existe en las almendras dulces, que no difieren de las anteriores mas que en la falta de la *amigdalina.*

La formacion del hidruro de benzoilo por la fermentacion de la amigdalina, puede esplicarse fácilmente por medio de la ecuacion siguiente:

$$\underbrace{C^{40}H^{27}AzO^{22}}_{\text{Amigdalina.}}+4HO=\underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Hid. de benzóilo.}}+\underbrace{C^{2}AzH}_{\text{Ac. cianídrico.}}+\underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucosa.}}.$$

Para obtener la esencia de almendras amargas se forma una papilla clara con pasta de estas mismas almendras y agua: se introduce la mezcla en un alambique y se deja en maceracion por veinte y cuatro horas, al cabo de las cuales se destila. A fin de que la materia no se adhiera á las paredes y no produzca aceite empireumático que vendria á alterar la sustancia que se trata de recojer, es ventajoso efectuar la destilacion por medio del vapor de agua, que se hace atravesar por la papilla anterior. Se recoje entonces una mezcla de esencia y de agua, que contiene una proporcion muy apreciable de ácido cianídrico. Se separa la esencia del agua por decantacion. El agua que sobrenada está saturada de esencia; puede recojerse una nueva porcion sometiendo este líquido á la accion de una destilacion bien conducida.

La esencia que se recoje así no es pura, sino que retiene á la vez ácidos cianídrico y benzóico. Para purificarla es preciso someterla á una destilacion fraccionada desechando los productos recojidos al principio y al fin de la operacion.

Igualmente puede privársela de los ácidos cianídrico y benzóico, agitándola vivamente con una lechada de cal y despues con una disolucion de protocloruro de hierro. En seguida se separa la esencia de las partes acuosas y se rectifica sobre cal viva. Las hojas, la corteza, los huesos y las almendras del albaricoquero, del ciruelo, del melocotonero y del cerezo, etc., producen igualmente hidruro de benzoilo cuando se destilan con agua.

§ 1141. Purificado el hidruro de benzóilo, es un líquido oleoso, incoloro, que refracta fuertemente la luz: su sabor es ácre y aromático; su olor se diferencia poco del de la esencia bruta de almendras amargas. Su densidad es 1,043. La de su vapor es 3,751. Hierve á 180°. Arde aproximándole un cuerpo encendido, con llama fuliginosa. Es poco soluble en agua, y se disuelve en todas proporciones en alcool y éter.

Haciendo pasar sus vapores por un tubo lleno de piedra pómez y calentado hasta el rojo, este compuesto se fracciona en óxido de carbono y bencina, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$C^{14}H^{6}O^{2}=2CO+C^{12}H^{6}.$$

Abandonado al contacto del aire, sobre todo cuando está húmedo, el hidruro de benzóilo absorve el oxígeno y se trasforma totalmente en una materia blanca cristalizada en agujas satinadas, que tienen todos los caractéres del ácido benzóico.

Calentado con hidrato de potasa sólido, desprende hidrógeno, convirtiéndose en benzoato alcalino, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$C^{14}H^{6}O^{2}+(KO,HO)=C^{14}H^{5}O^{3},KO+2H.$$

Se disuelve en una disolucion alcoólica de potasa: evitando el acceso del aire, se precipita el benzoato bajo la forma de escamitas cristalinas; añadiendo agua al líquido alcalino se separa una materia oleosa que por su composicion y caractéres, representa el alcool benzóico. La formacion de este producto puede esplicarse por medio de la ecuacion siguiente:

$$\underbrace{2(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Hidr. de benzoilo.}}+KO,HO=\underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Ac. benzóico.}}+\underbrace{C^{14}H^5O^3,KO}_{\text{Benzoato de pot.}}.$$

Cuando el hidruro de benzóilo está cargado de ácido cianídrico, como sucede con la esencia de almendras amargas en bruto, se convierte bajo la influencia de la potasa en una sustancia isomérica á que se dá el nombre de bencina y que, probablemente, no se diferencia del hidruro de benzóilo mas que por la condensacion de sus elementos.

El ácido azótico comun solo trasforma con dificultad el hidruro de benzóilo en ácido benzóico, aun á la temperatura de la ebûlicion. El ácido nítrico fumante ataca enérgicamente el hidruro de benzóilo, le disuelve desprendiendo bastante calor: añadiendo agua á la disolucion se separa un aceite amarillento que no tarda en cuajarse. Este último á que se dá el nombre de *hidruro de nitrobenzoilo*, no difiere, en efecto, del hidruro mas que por la sustitucion de 1 eq. de vapor nitroso, en vez de otro de hidrógeno.

El ácido sulfúrico fumante forma con el hidruro de benzóilo, una combinacion particular susceptible de formar algunas sales cristalizables, cuya composicion no está bien definida: ademas se forman en ciertas circunstancias que no se han apreciado suficientemente, cristales de un cuerpo néutro insoluble en agua, que se consideran como formados de la combinacion de 1 eq. de ácido benzóico y 2 de hidruro de benzóilo, al que, por esta razon, se dá el nombre de *benzoato de hidruro de benzoilo.*

El amoniaco por su reacion sobre el hidruro de benzóilo produce diferentes compuestos, de los que el mas importante, designado con el nombre de *hidrobenzamida*, se obtiene por una eliminacion de agua formada á espensas del oxígeno del hidruro y del hidrógeno del amoniaco.

Es fácil darse cuenta de la produccion de esta sustancia por medio de la ecuacion siguiente:

$$3(C^{14}H^6O^2)+2AzH^3=C^{42}H^{18}Az^2+6HO.$$

La anilina y las diferentes bases amoniacales, se conducen de un modo semejante con el hidruro de benzóilo.

El ácido sulfídrico y el sulfidrato de amoniaco dan orígen, por su reaccion sobre el hidruro de benzóilo, á compuestos sulfurados de naturaleza particular.

El ácido cianídrico forma con el hidruro de benzóilo una combinacion representada por la fórmula:

$$C^{14}H^6O^2,C^2AzH.$$

Evaporando esta combinacion con ácido clorídrico concentrado, se trasforma fijando los elementos del agua en *ácido formobenzóilico* y amoniaco. Asi lo espresa la ecuacion siguiente:

$$C^{14}H^6O^2,C^2AzH\ \ 4HO=AzH^3+C^{16}H^8O^6.$$

Los bisulfitos alcalinos forman con el hidruro de benzóilo compuestos cristalizables y solubles en agua: esta observacion puede utilizarse con éxito para separar el hidruro de benzóilo de algunos aceites estraños que le podrian manchar.

El cloro y el bromo obran enérgicamente sobre el hidruro de benzóilo dando orígen á productos de sustitucion: pero sobre él no ejerce accion alguna el yodo.

El percloruro de fósforo ataca el hidruro de benzóilo con suma energía; se produce oxicloruro de fósforo; así como tambien un compuesto que no difiere del hidruro de benzóilo mas que en que los 2 eq. de oxígeno de esta sustancia

están reemplazados por 2 de cloro. Á este producto se dá el nombre de *clorobenzol*. Su formacion se esplica fácilmente por medio de la ecuacion siguiente:

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Hidr. de benzoilo.}}+PhCl^{5}=PhCl^{3}O^{2}+\underbrace{C^{14}H^{6}Cl^{2}}_{\text{Clorobenzol.}}$$

Este último producto tratado por disoluciones alcoólicas de sulfuros alcalinos, cambia todo su cloro en una proporcion equivalente de azufre y dá orígen á un producto cristalizable en hermosas escamas blancas, de aspecto nacarado, que se designa con el nombre de *sulfobenzol*.

Este mismo clorobenzol regenera el hidruro de benzóilo cuando se calienta con óxidos de mercurio y de plata: la accion es de las más vivas. La composicion del hidruro de benzóilo se representa por la fórmula:

$$C^{14}H^{6}O^{2}=4 \text{ vol. vap.}$$

HIDRURO DE CUMILO Ó ESENCIA DE COMINO.

§ 1142. Este producto, que contiene la simiente de comino, está acompañado en ella con un hidrógeno carbonado líquido de que se separa por medio de la destilacion. Para este efecto se introduce la esencia bruta en una retorta que se calienta en baño de aceite entre 200 y 210° y continuando la operacion hasta que no pase nada mas. Entonces se cambia de recipiente y se destila el resíduo en una corriente de ácido carbónico. Es preferible agitar la esencia de comino bruta con una solucion medianamente concentrada de un bisulfito alcalino y entonces se obtiene una masa cristalizable, que se separa de las materias estrañas comprimiéndola entre papeles de estraza: en seguida se deja en libertad el hidruro de cumilo puro, calentando los cristales con una disolucion diluida de potasa cáustica.

Cuando está puro es un líquido de color ligeramente ambarino, que tiene el olor fuerte y desagradable del comino, y sabor ácre y urente. Hierve á 220°. La densidad de su vapor es igual á 5,240.

Espuesto por cierto tiempo al contacto del aire á una temperatura próxima á su punto de ebulicion, se altera, toma color y se resinifica, produciendo cierta cantidad de ácido cumínico.

El hidrato de potasa sólido le trasforma rápidamente, á la temperatura de 200°, en ácido cumínico. Esta trasformacion enteramente fundada en la que produce el hidruro de benzóilo, puede espresarse por medio de la ecuacion:

$$C^{20}H^{12}O^{2}+(KO,HO)=C^{20}H^{11}O^{3},KO+2H.$$

Todos los cuerpos oxidantes tales como el ácido azótico diluido, el ácido crómico, la mezcla de ácido sulfúrico y de bicromato de potasa, el cloro húmedo, etc., trasforman análogamente el hidruro de cumilo en ácido cumínico.

El potasio ataca al hidruro de cumilo con auxilio de un calor suave; se desprende hidrógeno y se obtiene una masa gelatinosa amorfa, que no difiere del hidruro de cumilo mas que en la sustitucion de 1 molécula de potasio á otra de hidrógeno, y que se designa, por esta razon, con el nombre de *cumiluro de potasio*.

El cloro y el bromo obran enérgicamente sobre el hidruro de cumilo, dando orígen á productos derivados por sustitucion. Los bisulfatos alcalinos se combinan con este producto como con el hidruro de benzóilo, dando productos cristalizados.

El ácido sulfídrico y el sulfidrato de amoniaco obran de un modo análogo sobre el hidruro de cumilo, trasformándose en productos que no difieren de él mas que en que todo el oxígeno se halla reemplazado por una cantidad equivalente del azufre.

Por último, el percloruro de fósforo obra con mucha energía sobre el hidruro de cumilo, trasformándole en *clorocumol*, homólogo del *clorobenzol*.

La composicion del hidruro de cumilo, se espresa por la fórmula:

$$C^{20}H^{12}O^{2}.$$

§ 1143. En muchas simientes de la familia de las umbelíferas y especialmente en el anís comun, en el estrellado, el hinojo y el estragon, se encuentran productos oleosos, cuya composicion es enteramente idéntica al hidruro de cumilo; pero cuyas propiedades son esencialmente diferentes.

HIDRURO DE SALICILO Ó ALDEHIDA SALICÍLICA.

§ 1144. Este producto, sacado por primera vez de las flores de la reina de los prados (*Spiraea ulmaria*), por M. Pagenstecher, farmacéutico de Berna, le ha reproducido artificialmente M. Piria, haciendo obrar una mezcla de ácido sulfúrico y de bicromato de potasa sobre la salicina, sustancia cristalizable contenida en la corteza de ciertos sáuces. Las proporciones siguientes indicadas por M. Ettling, producen los mejores resultados. Estas proporciones son:

Salicina.	3 partes.
Bicromato de potasa	3
Acido sulfúrico concentrado. . . .	4 $^1/_3$
Agua	36

Se mezcla íntimamente el bicromato de potasa con la salicina, y despues de haber echado los dos tercios de agua, se añade el ácido sulfúrico en el otro tercio: despues se agita otra vez. Se produce bien pronto una accion que se manifiesta por un desprendimiento gaseoso débil, pero constante, que dura cerca de tres cuartos de hora. El líquido toma al mismo tiempo un color de esmeralda y se calienta desde que ha cesado esta primera reaccion: se calienta la retorta que contiene la mezcla con algunas áscuas, y se conduce la operacion con gran lentitud.

Se desprenden vapores que se condensan en el recipiente formando dos capas, de las que la inferior es una materia oleosa, de color ambarino, que constituye el hidruro de salicilo bruto. El resíduo de la retorta contiene una disolucion de alumbre de cromo, en el que sobrenada una materia resinosa procedente de una alteracion secundaria del hidruro de salicilo. Empleando el método anterior, se sacan de 250 gr. de salicina, cerca de 60 gr. de hidruro de salicilo, es decir, cerca del cuarto.

Segun Woeler, se puede reemplazar con ventaja, bajo el punto de vista económico, la salicina pura por el estracto acuoso de la corteza de sáuce.

§ 1145. En estado de pureza, el hidruro de salicilo, se presenta en forma de un aceite ambarino que se tiñe prontamente de color rojo intenso en contacto del aire. Su olor aromático y agradable se parece al de la esencia de almendras amargas. Su sabor es ácre y urente. Su densidad es de 1,173 á 13°: la de su vapor es igual á 4,276. Hierve á 196° y se cuaja á la temperatura de 1 grado.

El agua disuelve una cantidad notable de hidruro de salicilo. Esta disolucion, que no ejerce ninguna accion sobre la tintura de tornasol, tiñe de color rojo violáceo muy intenso, las sales de peróxido de hierro. El alcool y el éter le disuelven en fuertes proporciones.

Los álcalis cáusticos disuelven el hidruro de salicilo formando productos cristalizables que se alteran prontamente en contacto de la atmósfera. Calentado con potasa sólida produce un desprendimiento abundante de gas hidrógeno con formacion de salicilato de potasa.

Esta trasformacion se espresa por medio de la ecuaacion:

$$C^{14}H^{6}O^{4}+(KO,HO)=C^{14}H^{5}O^{5},KO+2H.$$

El hidruro de salicilo desaloja el ácido carbónico de los carbonatos alcalinos y produce saliciluros metálicos. El potasio obra sobre el hidruro de salicilo con

auxilio de un calor suave, deja en libertad al hidrógeno y dá orígen á saliciluro de potasio.

El cloro y el bromo trasforman el hidruro de salicilo en productos cristalizables, que no difieren mas que por la sustitucion de 1 equivalente de uno ú otro de estos cuerpos, en vez de otro de hidrógeno. El yodo no ejerce accion sobre esta sustancia. El ácido azótico fumante trasforma en frio el hidruro de salicilo en un producto cristalizado, que solo se diferencia en la sustitucion de 1 equivalente de vapor nitroso, á otro de hidrógeno.

Los bisulfitos alcalinos forman con el hidruro de salicilo, compuestos cristalizados análogos á los que producen los hidruros de benzóilo y de cumilo.

El amoniaco convierte el hidruro de salicilo, en un compuesto que se designa con el nombre de *salhydramida*, cuyo método de formacion y composicion corresponden perfectamente á la hidrobenzamida.

El sulfidrato de amoniaco trasforma al hidruro de salicilo en un producto de aspecto resinoideo, que solo se diferencia de él, en que la mitad del oxígeno se halla reemplazado por una proporcion equivalente de azufre.

La composicion del hidruro de salicilo se espresa por la fórmula:

$$C^{14}H^6O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Como se vé, este compuesto tiene la misma composicion que el ácido benzóico, y el estado de condensacion de los elementos, se halla que es exáctamente el mismo. Ambos forman con las bases, sales que presentan la misma composicion, pero cuyas reacciones son esencialmente diferentes; siendo, por lo tanto, uno de los curiosos ejemplos de isomeria que nos presenta con tanta frecuencia el estudio de las materias orgánicas.

§ 1146. Si echamos una ojeada sobre los compuestos cuya historia acabamos de trazar, hallaremos fácilmente que estas aldehidas tan variadas, aunque presentan un gran número de propiedades comunes, se dividen, no obstante, en dos grupos perfectamente distintos. A la cabeza de los primeros debe colocarse la aldehida vínica, y á la de los segundos la aldehida benzóica.

La aldehida vínica y sus congéneres, forman con los bisulfitos alcalinos, compuestos cristalizables, lo mismo que los del segundo grupo. Espuestas en contacto del aire, fijan ambas 2 moléculas de oxígeno, y se trasforman en ácidos volátiles, que se corresponden perfectamente. Bajo la influencia del hidrato de potasa y de una temperatura de 200° desprenden ambas hidrógeno, trasformándose en estos mismos ácidos volátiles; pero lo que las distingue esencialmente una de otra, es, por una parte, la accion del amoniaco, y por otra, la accion del ácido sulfídrico y del sulfidrato de amoniaco. En efecto, en el primer caso, es decir, con la aldehida vínica, se forma una combinacion pura y simple de la aldehida con el amoniaco; mientras que en el segundo, es decir, en el de la aldehida benzóica, hay formacion de agua y de un producto azoado de naturaleza particular que en nada se asemeja á la aldehida primitiva. Este producto, en el caso de la aldehida vínica y sus análogos, se conduce bajo la influencia de una lejía alcalina, como la misma aldehida, en vez de que con la aldehida benzóica y sus congéneres, hay formacion de un alcalóide por un simple cambio de isomeria. Mientras que en el primer caso, con el ácido sulfídrico, se obtiene un producto de composicion análoga, y del mismo agrupamiento, con los segundos se obtiene tambien un producto de composicion análoga, pero de agrupamiento esencialmente diferente. Por último, con el sulfidrato de amoniaco se obtienen en el primer caso productos sulfurados que tienen propiedades básicas: en el segundo no se observa nada semejante.

ACETONAS.

§ 1147. A estos compuestos de tanto interés, deben referirse otros, cuyo

tipo puede considerarse que es la acetona, y que por esta razon se designan con el nombre genérico de *acetonas*. No entraremos aqui en ningun detalle relativamente al estudio de estos diferentes productos tan numerosos como los ácidos de que se derivan. Me contentaré con indicar en pocas palabras la historia de la acetona propiamente dicha, tratando de esplicar su constitucion y señalar los lazos que existen entre las acetonas y las aldehidas.

He indicado arriba, § 1112, que sometiendo á la destilacion seca el acetato de cal puro, se desprende un líquido inflamable y muy volátil á que se dá el nombre de *acetona*.

La formacion de este compuesto se esplica en virtud de la ecuacion:

$$C^4H^3O^3,CaO{=}CO^2CaO+C^3H^3O.$$

Pero no representando la fórmula anterior mas que 2 volúmenes de vapor, hay que duplicarla para tener el verdadero equivalente de la acetona: tendremos en este caso:

$$C^6H^6O^2{=}4 \text{ vol. vap.}$$

La accion de los ácidos sobre esta sustancia habia conducido primero á considerarla como un alcool análogo al ácido vínico, á que se dá el nombre de *alcool mesítico*. En efecto, el ácido sulfúrico concentrado, disuelve la acetona en frio, calentándose y formando un ácido copulado semejante al ácido sulfovínico, y ademas cuando se eleva convenientemente la temperatura de la mezcla, deja en libertad dos compuestos volátiles, de los que uno corresponde al óxido de etilo y otro al gas oleificante; estos compuestos se hallan representados por las fórmulas:

$$C^6H^5O \text{ y } C^6H^4.$$

Pero examinando estos productos con mas atencion, se observa que es preciso triplicar la fórmula del carburo de hidrógeno, y el verdadero equivalente del éter mesítico nos es desconocido todavía, de modo que en realidad no existe el menor lazo entre la acetona y el grupo de los alcooles. Además, siendo la acetona un cuerpo perfectamente néutro, no podriamos referirle á los ácidos que hemos examinado en la leccion anterior.

Pero cuando se agita la acetona con bisulfito de potasa ó sosa, se separa bien pronto un compuesto cristalino enteramente análogo al que produce la aldehida vínica en las mismas circunstancias. Del mismo modo, bajo la influencia del amoniaco y del ácido sulfídrico, del amoniaco y del sulfuro de carbono, la acetona se conduce como la aldehida. Fundándose sobre estos hechos, se han llegado á asemejar estas dos sustancias y á considerar á la acetona como derivada de este producto por la sustitucion de 1 molécula de metilo á otra de hidrógeno; tendremos así:

Aldehida.	$C^4H^4O^2{=}4$ vol. vap.
Acetona..	$C^4H^3(C^2H^3)O^2{=}4$ vol. vap.

Todas las acetonas como la acetona acética, podrian referirse á una aldehida correspondiente.

Pero ¿cómo darse cuenta de la produccion de la acetona? Supongamos que en la formacion de este producto intervengan 2 moléculas de acetato que reaccionen uno sobre otro para formar una sola molécula de este producto: es evidente que destilando una mezcla de acetato y de otra sal formada por un ácido análogo, debe producirse una acetona intermedia. Tal es el resultado á que ha llegado M. Williamson, destilando una mezcla de acetato y de valerato alcalinos empleados en iguales equivalentes, y ha obtenido de este modo un producto que hierve regularmente á la temperatura de 120°, y cuya composicion representada por la fórmula:

$$C^{12}H^{12}O^2{=}4 \text{ vol. vap.}$$

es intermedia entre la de la acetona y la valerona y debe espresarse del modo siguiente:

$$C^4H^3(C^8H^9)O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

enteramente análoga á la de la acetona normal.

Destilando, pues, una mezcla de un acetato alcalino con una sal alcalina formada por un ácido cualquiera de esta série, debe obtenerse una série de compuestos representados por la fórmula general:

$$C^4H^3(C^mH^{m+1})O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

De aqui se deduce que destilando con un formiato alcalino una sal formada por cualquiera de los ácidos volátiles que hemos estudiado en la leccion anterior, se debe reproducir la aldehida correspondiente á este ácido. Tal es el notable resultado á que ha llegado hace poco tiempo M. Piria, sometiendo á la destilacion una mezcla de benzoato y de formiato alcalinos. Se produce ácido carbónico que se une con la base alcalina, mientras que destila aceite de almendras amargas perfectamente puro. Una mezcla de cuminato y de formiato alcalinos produce análogamente hidruro de cumilo. Estas reacciones muy curiosas, pueden espresarse por medio de las ecuaciones siguientes :

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5\,O^3 \\ C^2\,H\,\,O^3 \end{matrix}\right\} 2KO = 2(CO^2,KO) + \underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Hid. de benzóilo.}}$$

$$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{11}O^3 \\ C^2\,H\,\,O^3 \end{matrix}\right\} 2KO = 2(CO^2,KO) + \underbrace{C^{20}H^{12}O^2}_{\text{Hid. de cumilo.}}$$

Esta reaccion permite, pues, pasar de un ácido á la aldehida que le corresponde, y por consiguiente subir al alcool, pues que como hemos demostrado en la leccion anterior, basta hacer obrar sobre el hidruro de benzóilo ó él de cumilo, una disolucion alcoólica de potasa para dar orígen á los alcooles benzóico y cumínico.

LECCION QUINCUAGÉSIMA-CUARTA.

ÁCIDOS QUE SE REFIEREN A LAS ALDEHIDAS.

Acido láctico: preparacion, propiedades.—Acidos glicólico y homoláctico.—Acido oxálico.—Acido sucínico.—Acido adípico.—Acido pimélico.—Acido subérico.—Acido sebácico.—Acidos que se refieren á los ácidos aromáticos.—Acidos phtálico é insolínico.

§ 1148. A los ácidos del grupo fórmico deben referirse otros que no difieren de él sino en tener dos moléculas más de oxígeno y de los cuales solo uno ha sido objeto de considerables esperiencias, á saber: el *ácido láctico.* Estudiaremos de un modo muy especial este compuesto, que tiene una importancia real, tanto bajo el punto de vista de sus interesantes reacciones, como bajo el de su fácil produccion, por la metamórfosis de las materias azucaradas. Es probable que se descubrirá toda una série de productos análogos, que deberán referirse á las diferentes aldehidas homólogas de la aldehida vínica, del mismo modo que el ácido láctico se refiere á esta última, asi como lo ha demostrado recientemente M. Streker, en un trabajo muy notable. En efecto, este químico ha hecho ver que en la accion recíproca del ácido nitroso y de la *analina,* esta última sustancia se convertia enteramente en ácido láctico. Haciendo obrar ácido nitroso sobre la leucina, he observado la misma produccion de un ácido líquido que presenta íntimas analogías con la aldehida valérica.

Estos ácidos parecen tener la curiosa propiedad de trasformarse bajo la influencia del calor, en una sustancia néutra, perdiendo 2 eq. de agua. Á su vez ésta, fijando de nuevo los 2 eq. de agua, regenera el ácido primitivo.

Existen, pues, entre estos cuerpos néutros y el ácido de que se derivan las mismas relaciones que se observan entre el óxido de carbono y el ácido fórmico. Asi, del mismo modo que:

$$C^2O^2 \text{ fijando } 2HO \text{ dá } C^2H^2O^4$$

tambien

$$C^6H^4O^4 \text{ fijando } 2HO \text{ dá } C^6H^6O^6.$$

Todo induce á creer que un estudio comparativo de estos dos grupos, debe conducir á resultados interesantes: de cualquier modo que sea, no insistiré demasiado sobre estas analogías puramente especulativas, limitándome simplemente á describir las propiedades de estas diferentes sustancias.

ACIDO LÁCTICO.

§ 1149. Este compuesto, descubierto por Scheele en la leche agriada, le encontró despues Berzelius en la carne de los animales recien muertos. Bra–

connot le ha hallado en el agua ácida de los almidoneros, en el zumo de la remolacha fermentado, en los guisantes y las judias cocidas. M. Liebig ha demostrado su existencia en la berza confitada que le contiene en gran abundancia. Por último, hace muy poco que M. Strecker ha hecho ver en interesantes investigaciones, que el ácido láctico se refiere á la aldehida, de la que puede derivarse por medio de reacciones muy ingeniosas. Siempre que el azúcar ó las materias amiláceas se hallan en presencia de ciertos fermentos, estas sustancias se trasforman en ácido láctico.

Poniendo, por ej., en una vasija cebada germinada bien humedecida con agua, el almidon contenido en el grano se convierte primero en azúcar, bajo la influencia de la diastasa que tiene; despues esta última se modifica gradualmente por su esposicion al aire, convirtiéndose en un fermento capaz de trasformar á su vez el azúcar en ácido láctico.

Las membranas animales convenientemente modificadas por su esposicion al contacto del aire, pueden tambien, segun las investigaciones de M. Fremy, trasformar completamente una disolucion de azúcar en ácido láctico.

Por último, el método siguiente debido á MM. Boutron y Fremy, permite obtener este ácido en considerable cantidad. Está fundado en la accion que ejerce la caseina sobre la lactosa contenida en la leche ó sobre la glucosa ó azúcar cristalizable. Para este efecto se introducen en un frasco de 6 á 7 litros de capacidad, 3 á 4 litros de leche, á los que se añaden 200 ó 300 gr. de lactosa ó de glucosa, y se abandonan las materias al aire á la temperatura de 20 grados poco mas ó menos. Al cabo de algunos dias y habiendo adquirido el líquido una reaccion fuertemente ácida, se satura con bicarbonato de sosa, de modo que se neutralice completamente. Esta precaucion es importante, porque sin ella coagulándose la caseina bajo la influencia del ácido láctico formado, no tendria accion. Al cabo de cierto tiempo, y manifestando el líquido una reaccion ácida, se satura, como anteriormente, repitiendo estos tratamientos hasta la conversion completa del azúcar en ácido láctico. Una vez operada enteramente la trasformacion, se hierve la leche á fin de coagular la caseina, se filtra y se evapora con precaucion, obteniendo de este modo una materia siruposa fuertemente ácida, que se trata por alcool hirviendo, que no disuelve mas que el lactato de sosa. Se echa entonces en este líquido una cantidad conveniente de ácido sulfúrico que forma con la sosa un precipitado; mientras que el ácido láctico queda en disolucion. Para obtenerle más puro se satura con creta; se cristaliza el lactato de cal, se disuelve en agua y despues se descompone la disolucion con ácido oxálico.

Es importante en la preparacion del ácido láctico, por medio de la fermentacion del azúcar, no abandonar la mezcla al aire por un tiempo muy considerable, sin lo cual el ácido láctico se descompondria á su vez para dar orígen al ácido butírico.

§ 1150. El ácido láctico bien puro es incoloro, inodoro, su sabor es fuertemente ácido. Se disuelve en todas proporciones en agua y en alcool y es poco soluble en éter.

En su mayor estado de concentracion es siruposo: su densidad es igual á 1,215.

El ácido azótico concentrado le trasforma en ácido oxálico. Coagula al momento la leche hirviendo. Disuelve con suma facilidad el fosfato de cal de los huesos. Quizá pueden referirse á su produccion anormal en la economía, las causas de la raquitis.

Cuando se hierve con acetato de potasa, desprende ácido acético. No enturbia las aguas de cal, de barita ó de estronciana. Calentando ácido láctico con ácido sulfúrico concentrado, se desprende óxido de carbono puro sin vestigios de ácido carbónico. Echando agua en la disolucion fuertemente teñida

de color pardo, inmediatamente que ha cesado de desprender el gas, se separa una materia negra.

Sometiendo á la destilacion ácido láctico siruposo, pierde á los 150° su equivalente de agua de constitucion y se trasforma en ácido láctico anhidro.

$$C^6H^5O^5.$$

A los 200° se separa un nuevo equivalente de agua y se ven condensarse en las paredes frias de la retorta y del recipiente que se ha adaptado, un cuerpo cristalizado que se purifica comprimiéndole entre papel de estraza y disolviéndole en alcool. Esta sustancia, cuya composicion se espresa por la fórmula

$$C^6H^4O^4,$$

cristaliza por enfriamiento de la disolucion alcoólica en anchas tablas romboidales, incoloras y trasparentes.

Este producto, designado con el nombre de *lactido*, es insoluble en agua. En presencia de este líquido le absorve gradualmente y se convierte, primero en ácido láctico anhidro y despues en ácido láctico hidratado, trasformacion que se produce con mas rapidez á la temperatura de la ebulicion, y es mas pronta haciendo intervenir una base. Es el primer ejemplo que se ha indicado de un cuerpo néutro que se convierta por un simple fenómeno de hidratacion en un ácido enérgico: enteramente comparable al de la conversion del óxido de carbono en ácido fórmico.

En la destilacion del ácido láctico, se forma además de la lactida y del ácido láctico anhidro, una sustancia líquida, de olor fuerte y penetrante que presenta, respecto del ácido láctico, una relacion análoga á la que se observa entre la acetona y el ácido acético. Este producto, designado por esta razon con el nombre de *lactona*, tiene una composicion representada por la fórmula:

$$C^{10}H^8O^4.$$

Se produce tambien cierta cantidad de aldehida.

El lactido absorve el gas amoniaco seco y forma un producto cristalizable, que no es mas que la *lactamida*: este mismo producto se origina en la accion recíproca del gas amoniaco seco y del ácido láctico anhidro, habiendo en este caso eliminacion de agua. La lactamida, fijando 2 equivalentes de agua, regenera el lactato de amoniaco.

§ 1151. Manteniendo una mezcla de ácido benzóico y de ácido láctico, á 200°, hasta que cese de desprender vapores acuosos, se obtiene un resíduo que se cuaja por enfriamiento en una masa cristalina. Esta masa está formada de una mezcla de ácido benzóico y de un nuevo ácido, designado con el nombre de *ácido benzoláctico* que se separa tratándole con una cantidad de carbonato de sosa insuficiente, que disuelve el ácido benzoláctico solo. La formacion de este producto se esplica por medio de la ecuacion:

$$2C^{14}H^6O^4+C^{12}H^{12}O^{12}=C^{40}H^{20}O^{16}+4HO.$$

Este último se presenta en forma de cristales incoloros, unas veces aplastados y otras prolongados, que tienen una analogía manifiesta con los del ácido benzóico.

La composicion del ácido láctico se espresa por la fórmula:

$$C^6H^6O^6.$$

ACIDO GLICÓLICO.

§ 1152. Este compuesto, que puede considerarse como un homólogo del ácido láctico, se obtiene haciendo pasar ácido nitroso por una disolucion acuosa de glicócola; se desprende azoe, y si se trata el líquido con éter, este último se

carga de ácido glicólico, que abandona por evaporacion en forma de un jarabe.

La formacion de este producto se espresa por la ecuacion:

$$C^4H^5AzO^4+AzO^3=C^4H^4O^6+HO+2Az.$$

El ácido glicólico preparado asi, tiene en su máximum de concentracion el aspecto de un jarabe espeso que se parece bastante al ácido láctico. Se disuelve en todas proporciones en agua, alcool y éter. Su sabor es muy ácido; no precipita las sales metálicas, dá orígen á sales cristalizables, pero que difícilmente forman cristales perfectamente marcados.

La composicion del ácido glicólico se espresa por la fórmula:

$$C^4H^4O^6.$$

§ 1153. M. Cloez ha indicado en las aguas madres de la fabricacion del fulminato de mercurio, la existencia de un ácido á que dá el nombre de *ácido homoláctico* que presenta la misma composicion que el ácido glicólico.

Es un líquido incoloro, inodoro y siruposo, muy ávido de agua, en la que se disuelve en todas proporciones; el alcool y el éter le disuelven en considerable cantidad. Su sabor es fuertemente ácido, coagula la leche como el ácido láctico. Calentado á mas de 200° se descompone dando vapores blancos que se condensan en un cuerpo blanco, sólido, análogo al lactido: al mismo tiempo se obtiene un abundante resíduo carbonoso. El ácido homoláctico forma con la barita y el óxido de plata sales perfectamente cristalizadas.

---

§ 1154. M. Gerhardt ha demostrado del modo más evidente, que existe una clase de ácidos bibásicos, cuyo primer término es el ácido oxálico, que presentan entre sí analogías tan manifiestas como las que se observan entre los compuestos del grupo fórmico. Estas dos séries están entre sí íntimamente ligadas y la esperiencia de M. Dessaignes, relativamente á la conversion del ácido butírico en ácido sucínico, demuestra de un modo bastante evidente con qué facilidad puede pasarse de uno á otro. El cuadro siguiente hace resaltar, por otra parte, perfectamente las analogías que acabamos de indicar entre estas dos séries:

Ac. fórmico	$C^2H^2O^4$		
» acético	$C^4H^4O^4$,	Ac. oxálico	$C^4H^2O^8$
» propiónico	$C^6H^6O^4$,	?	
» butírico	$C^8H^8O^4$,	» sucínico	$C^8H^6O^8$,
» valérico	$C^{10}H^{10}O^4$,	» pirotártrico	$C^{10}H^8O^8$,
» capróico	$C^{12}H^{12}O^4$,	» adípico	$C^{12}H^{10}O^8$,
» oenantílico	$C^{14}H^{14}O^4$,	» pimélico	$C^{14}H^{12}O^8$,
» caprílico	$C^{16}H^{16}O^4$,	» subérico	$C^{16}H^{14}O^8$,
» pelargónico	$C^{18}H^{18}O^4$,	?	
» rútico	$C^{20}H^{20}O^4$,	» sebácico	$C^{20}H^{18}O^8$,

Vamos á estudiar sucesivamente estos diferentes compuestos, deteniéndonos más particularmente en el ácido oxálico, el más importante de esta série.

ACIDO OXÁLICO.

§ 1155. Este ácido se encuentra en la naturaleza. Se origina en una multitud de reacciones químicas. Antiguamente se designaba con el nombre de *ácido sacarino* para recordar su formacion por medio del ácido azótico sobre el azúcar.

No se conoce en estado anhidro. Tal como se encuentra en el comercio, tiene por fórmula:

$$C^2O^3+3HO.$$

Desecado, pierde 2 eq. de agua, presentando entonces la composicion:

$$C^2O^3+HO.$$

El ácido oxálico cristaliza en prismas cuadriláteros, incoloros y trasparentes, terminados por puntas diedras, y lo verifica mejor en el alcool diluido que en el agua.

Su sabor es muy ágrio; enrojece fuertemente el tornasol.

Sometido á la accion del calor, se funde en su agua de cristalizacion; despues se descompone y se volatiliza en parte. Desprende una mezcla de ácido carbónico y de óxido de carbono, destila ácido fórmico y se sublima al mismo tiempo ácido monohidratado. Si el ácido es bien puro, no queda mas que una débil porcion de un resíduo carbonoso.

El oxígeno no le altera: lo mismo sucede con el cloro. El ácido clorídrico le disuelve sin atacarle. El ácido azótico concentrado, le descompone con auxilio del calor, trasformándole en ácido carbónico. Calentado con un gran esceso de ácido sulfúrico concentrado, se descompone en ácido carbónico y óxido de carbono, que se desprenden en volúmenes iguales. Nosotros hemos sacado partido de esta propiedad, § 318, para procurarnos con comodidad el óxido de carbono.

Los peróxidos de plomo, de manganeso, de cobalto, etc., destruyen una parte del ácido oxálico, con quienes se hierve, y reducidos al estado de protóxido, se combinan con la porcion no alterada. Al mismo tiempo se desprende ácido carbónico.

La reaccion se esplica por medio de la ecuacion:

$$2(C^2O^3,3HO)+MnO^2=C^2O^3,MnO+2CO^2+6HO.$$

El ácido oxálico disuelto descompone el cloruro de oro, se desprende ácido carbónico y se produce un depósito de oro metálico.

El ácido oxálico es mucho mas enérgico que el ácido carbónico, aunque contenga menos oxígeno que este último. Para hacer desaparecer esta dificultad, M. Dulong, propuso considerarle como un hidrácido, representado por la fórmula siguiente:

$$C^2O^4,H.$$

Segun este modo de ver, pueden esplicarse sin dificultad las reacciones anteriores.

El ácido oxálico se encuentra en bastante cantidad en la naturaleza. El oxalato ácido de potasa se halla en un gran número de plantas y principalmente en las del género *oxalis;* de aqui el nombre de *sal de acederas* con que se designa en el comercio.

La sosa existe en estado de oxalato en los varechs. Los líquenes que crecen sobre las piedras calizas, contienen enormes cantidades de oxalato de cal.

Algunos cálculos del hombre, están casi enteramente formados por este oxalato; y como generalmente están cubiertos de asperezas, desgarran frecuentemente la vegiga y se cubren de sangre, que los tiñe de color rojo pardo; lo cual les dá el aspecto de moras, por lo que se les suele llamar *piedras murales.*

§ 1156. Se estrae fácilmente de la sal de acederas. Para ello, se disuelve esta sal en agua; despues se echa en la disolucion acetato de plomo y se produce asi oxalato de plomo insoluble, que se lava y descompone en seguida, sea con ácido sulfúrico ó con hidrógeno sulfurado.

Puede prepararse artificialmente haciendo obrar sobre una parte de azúcar ó de almidon 7 á 8 partes de ácido azótico. Se hacen sufrir al ácido, asi preparado, muchas cristalizaciones, obteniéndole, en último lugar, en forma de cristales bastante voluminosos y muy puros.

Es importante prolongar suficientemente la accion del ácido azótico, sin lo cual no se obtendria mas que un ácido viscoso, designado con el nombre de *ácido sacárico.*

El ácido oxálico forma con las bases sales néutras, ácidas y básicas.

Los oxalatos anhidros se destruyen por destilacion sin dejar resíduo carbonoso. Si la sal contiene una base susceptible de retener el ácido carbónico al rojo, se desprenderá óxido de carbono puro. Si el carbonato no puede resistir á esta temperatura, se desprenderán volúmenes iguales de ácido carbónico y de óxido de carbono. Por último, si el oxalato contiene un óxido muy reducible, no desprenderá mas que ácido carbónico y se obtendrá el metal por resíduo.

Si el oxalato es hidratado, se desprenden además compuestos de carbono é hidrógeno.

Los oxalatos, en general, son muy poco solubles. Los oxalatos néutros solubles pierden algo de su solubilidad cuando se les añade un esceso de ácido: lo contrario se verifica con los oxalatos insolubles.

Estos compuestos pueden obtenerse ya por la reaccion del metal, sobre el ácido disuelto en agua, ya haciendo obrar este ácido sobre las bases libres ó carbonatadas ó, por último, tambien por el método de las dobles descomposiciones.

§ 1157. El oxalato de amoniaco dá productos notables, sometiéndole á la destilacion. Para verificar esta última, se pone el oxalato en una retorta provista de un recipiente tubulado á que se adapta un tubo á propósito para recojer los gases. Se calienta poco á poco la retorta; el oxalato se vuelve opaco, despues deja desprender un agua amoniacal: la descomposicion se propaga bien pronto por toda la masa y se obtiene un lijero resíduo de carbon.

Durante la destilacion, se desprenden ácido carbónico, óxido de carbono, amoniaco y cianógeno.

En la alargadera y en el recipiente se halla una gran cantidad de carbonato de amoniaco, acompañado de una materia blanco-agrisada, insoluble en agua, que es fácil purificar lavándola muchas veces con este líquido.

Esta materia, á que M. Dumas ha dado el nombre de *oxámida*, se representa por la fórmula:

$$C^2H^2AzC^2$$

que puede escribirse asi:

$$C^2O^2,AzH^2.$$

Su formacion por medio del oxalato de amoniaco, se esplica fácilmente. En efecto, tenemos:

$$C^2O^3,AzH^3,HO-2HO=C^2O^2,AzH^2.$$

La oxámida en estado de pureza, es de un hermoso color blanco. No tiene olor ni sabor, ni accion sobre los reactivos de color. Destilándola, se sublima una parte y otra se descompone.

El agua fria apenas la disuelve; el agua hirviendo la disuelve un poco; abandonándola, por enfriamiento, en forma de copos cristalinos.

Bajo diversas influencias, la oxámida puede fijar el agua y reproducir el oxalato de amoniaco: asi es como obran los ácidos poderosos, las bases enérgicas.

La oxámida es el tipo de esta clase de compuestos, que se designan con el nombre de *amidas*.

Reemplazando el oxalato néutro de amoniaco por oxalato ácido, se obtiene un ácido amidado, descubierto por M. Balard, y designado con el nombre de *ácido oxámico*. La formacion de este producto se esplica por medio de la ecuacion:

$$\underbrace{C^4O^6(AzH^4O,HO)}_{\text{Oxal. ac. de amon.}}=2HO+\underbrace{C^4H^2AzO^5,HO}_{\text{Ac. oxámico.}}$$

La composicion del ácido oxálico, se representa por la fórmula:

$$C^4H^2O^8=C^2O^6,2HO.$$

Este ácido forma dos clases de sales representadas por las fórmulas:

$$C^2O^6,2MO=C^4M^2O^8$$

$$C^2O^6,(MO,HO)=C^4HMO^8.$$

§ 1158. En el tratamiento de los ácidos grasos de molécula compleja, tales como los ácidos margárico, esteárico, oléico, por medio del ácido azótico de mediana concentracion, se forman simultáneamente ácidos pertenecientes al grupo fórmico y al grupo oxálico, tales como los ácidos sucínico, pimélico, subérico, etc. Vamos á examinar brevemente estos diferentes compuestos, de los que es sensible que no se haya hecho un estudio bastante profundo.

ACIDO SUCÍNICO.

§ 1159. Este ácido, conocido desde hace mucho tiempo, se obtuvo por vez primera, por la destilacion seca del sucino, lo cual hizo que se le diese su nombre. Se encuentra en estado salino en las hojas y tallos del ajenjo, así como tambien en la lechuga virosa.

Por la accion prolongada del ácido acético sobre los cuerpos grasos, se dá orígen á cantidades más ó menos considerables de este ácido. El ácido butírico por una larga ebulicion con este agente, se trasforma tambien en ácido sucínico. Por último, la asparagina y el malato de cal se trasforman por medio de la fermentacion, que obra de una manera enteramente inversa, en ácido sucínico. El procedimiento mas ventajoso para la preparacion de este ácido, consiste en hacer fermentar malato de cal con queso podrido. Las proporciones más convenientes, segun M. Liebig, son 1 ½ quilóg. de malato de cal bruto, 5 litros de agua calentada á 40° y 120 gram. de queso podrido, reducido préviamente al estado de emulsion con una pequeña cantidad de agua. La mezcla, abandonada á sí misma á una temperatura de 30 á 40°, desprende gas carbónico por cuatro ó cinco dias. En una esperiencia semejante 1 ½ quil. de malato de cal, produjo cerca de 450 á 480 gr. de ácido sucínico perfectamente blanco.

El ácido sucínico cristaliza en prismas romboidales, y generalmente se presenta en forma de tablas rombales ó exagonales. Los cristales que no tienen olor, son inalterables por su esposicion al aire, y poseen un sabor ácido.

Es soluble en agua, más en caliente que en frio.

El alcool le disuelve menos, el éter no disuelve mas que vestigios. Se funde á 180° y hierve á 235, descomponiéndose en agua y en ácido sucínico anhidro.

El ácido azótico hirviendo, no altera al ácido sucínico, y lo mismo sucede con una mezcla de ácido sulfúrico y de bicromato de potasa. El cloro no le ataca como ni tampoco una mezcla de ácido clorídrico y de clorato de potasa. El percloruro de fósforo le trasforma en ácido sucínico anhidro, ácido clorídrico y oxicloruro de fósforo. Segun Tronsdorff, destilándole con una mezcla de ácido sulfúrico y de peróxido de manganeso, dá ácido acético.

En contacto del percloruro de fósforo, el ácido sucínico anhidro, se trasforma en cloruro de sucinilo. Asi lo espresa la ecuacion:

$$C^8H^4O^6+PhCl^5=PhCl^3O^2+ClH+C^8H^5ClO^4.$$

La composicion del ácido sucínico, se representa por la fórmula:

$$C^8H^6O^8.$$

Este ácido forma con las bases, dos clases de sales que se representan por las fórmulas:

Sucinatos néutros. . . . $C^8H^4O^6,2MO=C^8H^4M^2,O^8$

Sucinatos ácidos. . . . . $C^8H^4O^6,(MO,HO)=C^8H^5MO^8.$

La mayor parte de estas sales, resisten á la temperatura de 200°.

Los sucinatos alcalinos son solubles y forman en las sales de peróxido de hierro un precipitado pardo, de cuya formacion se saca partido para la análisis química.

ACIDO ADÍPICO.

§ 1160. Este ácido es uno de los productos de la accion del ácido azótico sobre un gran número de materias grasas. Para prepararle, se hierve en una gran retorta provista de un recipiente, sebo con ácido azótico del comercio, que se tiene cuidado de renovar, á medida que destila. Se sostiene la ebulicion hasta que se haya disuelto la totalidad de la materia grasa. El líquido ácido concentrado se cuaja por enfriamiento en una masa cristalina; se echa esta última sobre un embudo, en cuyo tubo se haya puesto amianto: se lava primero con ácido azótico concentrado, despues con el mismo debilitado, y por último con agua fria. El producto se purifica disolviéndole en agua hirviendo, de la que se separa en forma de cristales por enfriamiento.

El ácido adípico cristaliza en forma de tubérculos radiados, frecuentemente semiesféricos, y se disuelve con mucha facilidad en agua, alcool y éter hirviendo. Se funde hácia los 130°: á una temperatura mas elevada destila sin alterarse, sublimándose en forma de barbas de pluma.

La composicion del ácido adípico, se espresa por la fórmula:

$$C^{12}H^{10}O^{8}.$$

El ácido adípico es bibásico, y forma dos séries de sales, como el ácido sucínico.

ACIDO PIMÉLICO.

§ 1161. Este ácido se prepara como los anteriores, por medio de la accion del ácido azótico sobre los cuerpos grasos.

Segun M. Laurent, se obtiene haciendo hervir por unas doce horas, poco mas ó menos, una mezcla de partes iguales de ácido oléico y de ácido azótico del comercio y teniendo cuidado de cohobar de cuando en cuando el líquido destilado. Al cabo de este tiempo se decanta la parte acuosa, se trata la parte no disuelta por una cantidad de ácido azótico, igual á la primera, y se mantiene la mezcla en ebulicion por el mismo tiempo. Se repite este tratamiento cierto número de veces hasta que no quede mas que $^1/_5$ del ácido oléico empleado, sin disolverse. Entonces se reunen todas las porciones ácidas y se evaporan hasta la cuarta parte de su volúmen. Abandonando este resíduo al reposo por doce horas, se separa ácido subérico. Este ácido se lava con un poco de agua fria, despues se esprime; se reunen todas estas aguas ácidas y se evaporan de nuevo; todavia se separan pequeñas cantidades de ácido subérico, y finalmente se obtiene un agua madre que por evaporacion abandona ácido pimélico en forma de granitos duros. Si contuviese todavía ácido subérico, se le privaria de él por medio del alcool que disuelve con mucha mas facilidad este último.

El ácido pimélico se presenta en granitos blancos que se forman por la aglomeracion de cristales, cuya figura es imposible discernir. Es inodoro y tiene un débil sabor ácido. Se funde á más de 100° y destila á una temperatura más elevada dejando un pequeño resíduo carbonoso. Siendo poco soluble en agua fria, se disuelve en gran proporcion en el agua hirviendo. El alcool y el éter le disuelven con bastante facilidad, sobre todo en caliente.

La composicion del ácido pimélico se espresa por la fórmula:

$$C^{14}H^{12}O^{8}.$$

ACIDO SUBÉRICO.

§ 1162. Este ácido obtenido por primera vez por la accion del ácido azótico sobre el corcho, se prepara en el dia con mucha mas facilidad y abundancia sustituyendo á este cuerpo ciertas materias grasas y especialmente la mezcla de ácidos margárico y esteárico que sirve para fabricar las bujías del co-

mercio. Es mucho mas ventajoso todavía sustituir á este producto el aceite de ricino.

Para ello se introduce 1 parte de la materia grasa con 2 ó 3 de ácido azótico, en una retorta bastante capaz, y despues se calienta hasta hervirlo. Se manifiesta una accion muy viva, por lo que debe conducirse la operacion con grandes precauciones. Cuando el desprendimiento de gas ha cesado, puede añadirse una nueva dósis de ácido azótico y continuar la ebulicion. No debe dejarse de añadir ácido nítrico, ni suspender la accion del calor hasta que se haya disuelto toda la materia grasa. Se destila entonces la materia ácida, de modo que se reduzca á cerca de la mitad de su volúmen, y despues se abandona á sí misma en un paraje fresco. El ácido subérico se deposita entonces gradualmente, mientras que el líquido retiene el ácido azótico, asi como tambien los ácidos más solubles que se han formado durante la oxidacion. Se deja escurrir la masa en un embudo, cuyo tubo esté imperfectamente tapado con amianto, y despues de haberla lavado con pequeñas cantidades de agua fria, se disuelve en agua hirviendo. El acido subérico se deposita por enfriamiento y se purifica por medio de nuevas cristalizaciones.

El ácido subérico tiene el aspecto de un polvo blanco, inodoro, enteramente parecido á la cal apagada; sabor débilmente ácido: enrojece el tornasol. Se funde á 125°, cuajandose por enfriamiento, en una masa cristalina. Calentado más fuertemente, hierve dando un vapor que se condensa sobre las paredes frias de la vasija en largas agujas cristalinas.

Exije 100 partes de agua fria para disolverse, y apenas 2 de agua hirviendo; 1 parte de ácido subérico se disuelve en 4,56 de alcool anhidro á 10° y solo en 0,87 de alcool hirviendo: esta disolucion le deja depositar por enfriamiento en forma de un polvo blanco.

Se disuelve en 10 partes de éter á 4° y en 6 de éter hirviendo.

Fundido con hidrato de potasa, el ácido subérico desprende hidrógeno sin ennegrecerse; el resíduo tratado con ácido sulfúrico deja exhalar un vapor cuyo olor se parece al del ácido acético.

La disolucion del ácido subérico precipita el acetato néutro de plomo, y tambien las sales de plata, de mercurio, de cinc y de estaño. Estos precipitados son todos blancos: precipita de color verde azulado las sales de protóxido de cobre, y de rojo pardo las de sesquióxido de hierro.

Destilando ácido subérico con un esceso de cal, pasa un aceite pardo dotado de olor aromático y de composicion bastante compleja. Rectificando este producto bruto y no recojiendo mas que lo que pasa á mas de 175°, se obtiene un líquido aromático que hierve á 176° y á que se dá el nombre de *suberona*.

La composicion del ácido subérico se espresa por la fórmula:

$$C^{16}H^{14}O^{8}.$$

Como todos sus homólogos, es bibásico y forma dos séries de sales.

ACIDO SEBÁCICO Ó SÉBICO.

§ 1165. Sometiendo á la destilacion cuerpos grasos, ricos en oleina, se encuentra en el número de los productos condensados, un ácido sólido y cristalizable, que se obtiene en mayor proporcion y con mas comodidad, reemplazando la oleina por el ácido oléico.

En efecto, cuando se destila ácido oléico en bruto, se condensan en el recipiente agua fuertemente ácida, ácidos grasos, hidrocarburos líquidos y ácido sebácico. Para separar este último de la mezcla, se apura con agua destilada hirviendo; se echa en el líquido acetato de plomo y se descompone finalmente por ácido sulfúrico el sebacato de plomo precipitado. El ácido sebácico se deposita entonces por enfriamiento en forma de láminas cristalinas, de aspecto nacarado.

Es preferible para obtenerle, hacer obrar una disolucion muy concentrada de potasa cáustica sobre aceite de ricino ó mejor sobre ácido ricinólico. Este último se fracciona, en efecto, en estas circunstancias, en ácido sebácico y en alcool caprílico, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{6}}_{\text{Ac. ricinólico.}}+2(KO,HO)=\underbrace{C^{20}H^{16}O^{6},2KO}_{\text{Sebato de potasa.}}+\underbrace{C^{16}H^{18}O^{2}}_{\text{Alc. caprílico.}}+2H.$$

Cuando está puro el ácido sebácico, se presenta en forma de agujas blancas nacaradas, muy ligeras, que se parecen mucho al ácido benzóico. Fusible á 126°, se cuaja, por enfriamiento, en una masa cristalina y se sublima á una temperatura mas elevada, desprendiendo un vapor muy irritante.

Es poco soluble en agua fria, y mucho más en la misma hirviendo. La disolucion tiene un sabor ácido y enrojece el tornasol. El alcool, el éter y los aceites grasos le disuelven en fuertes proporciones.

El ácido azótico solo obra lentamente sobre el ácido sebácico, pero despues de una ebulicion prolongada por algunos dias, se trasforma en un ácido blanco cristalino, que segun unos, es ácido pirotártrico, y segun otros, ácido sucínico.

La composicion del ácido sebácico se espresa por la fórmula :

$$C^{20}H^{18}O^{8}.$$

---

§ 1164. M. Hoffmann ha indicado, hace muy poco, la existencia de una série de ácidos bibásicos, que presentan, respecto de los ácidos aromáticos, las mismas relaciones que acabamos de indicar entre el ácido oxálico y el acético, el sucínico y el butírico. Hasta ahora no se conoce mas que un número muy pequeño de ácidos de esta série; pero la lista de los ácidos aromáticos, es muy incompleta.

Vamos á manifestar estas analogías, por medio del cuadro siguiente:

Ac. benzóico.	$C^{14}H^{6}O^{4}$	Ac. ?	$C^{14}H^{4}O^{8}$
» toluico	$C^{16}H^{8}O^{4}$	» ptálico	$C^{16}H^{6}O^{8}$
» ?	$C^{18}H^{10}O^{4}$	» insolínico.	$C^{18}H^{8}O^{8}$
» cumínico	$C^{20}H^{12}O^{4}$	» ?	$C^{20}H^{10}O^{8}$

Estos compuestos se fraccionan bajo la influencia del calor y de las bases alcalinas, en ácido carbónico, que se une á la base, y en carburos de hidrógeno, idénticos á los que produce el ácido aromático del término inmediatamente inferior en la série paralela.

Las ecuaciones siguientes, lo harán comprender mejor:

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Ac. benzóico.}}+2BaO=2(CO^{2},BaO)+\underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzeno.}}$$

$$\underbrace{C^{16}H^{6}O^{8}}_{\text{Ac. phtálico.}}+4BaO=4(CO^{2},BaO)+\underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzeno.}}$$

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Ac. toluico.}}+2BaO=2(CO^{2},BaO)+\underbrace{C^{14}H^{8}}_{\text{Tolueno.}}$$

$$\underbrace{C^{18}H^{8}O^{8}}_{\text{Ac. insolínico.}}+4BaO=4(CO^{2},BaO)+\underbrace{C^{14}H^{8}}_{\text{Tolueno.}}$$

Nos limitaremos á lo que acabamos de decir relativamente á estos últimos ácidos, que no presentan interés real mas que bajo el punto de vista especulativo.

LECCION QUINCUAGÉSIMA-QUINTA.

ÁCIDOS FIJOS QUE SE FRACCIONAN BAJO LA INFLUENCIA DEL CALOR EN ÁCIDOS PIROGENADOS.

Acidos málico, maléico y paramaléico.—Acido tártrico hidratado.—Acido tártrico anhidro.—Acidos pirotártrico y pirúvico.—Acidos cítrico, aconítico, itacónico y citracónico.—Acidos múcico y piromúcico.—Acidos mecónico, coménico y piromecónico.—Acido quínico, quinona é hidroquinona.—Acido tánico ó tanino.—Acidos gálico, pirogálico y metagálico.

§ 1165. Se encuentran en un gran número de vejetales, ácidos polibásicos ricos en oxígeno, de composicion muy compleja, y por consiguiente poco estables y susceptibles de esperimentar por la accion del calor y de los reactivos, numerosas metamórfosis. Estos compuestos tienen todos la propiedad comun de fraccionarse bajo la influencia de una temperatura que no pase de 250°, en ácido carbónico y agua, que se producen separadamente ó de una manera simultánea y en nuevos ácidos menos oxigenados de composicion mas sencilla, y por consiguiente menos alterables que el producto primitivo, á los cuales se dá el nombre de ácidos pirogenados, recordando su orígen. La mayor parte de ellos tienen además la propiedad de trasformarse á 200° bajo la influencia del hidrato de potasa en ácidos acético y oxálico. Vamos á examinar en esta leccion algunos ácidos que pertenecen á este grupo, elijiendo los mejor definidos y mas importantes. Tal vez llegue un dia en que puedan referirse estos compuestos á los ácidos que hemos estudiado anteriormente y á demostrar que provienen de la reaccion de algunos de estos ácidos, unos sobre otros como los ácidos *sulfobenzóico, sulfocinámico,* etc. Partiendo de este punto de vista, ha llegado M. Dumas á considerarlos como *ácidos conjugados.*

ACIDO MÁLICO.

§ 1166. El ácido málico se encuentra en un gran número de vejetales, ya libre, ya en estado de sales de potasa, de cal ó de magnesia. Tambien se halla en las manzanas verdes, en las bayas de agracejo, de serbal, de sauco, en las grosellas, las cerezas, las sangüesas y otros muchos frutos ácidos, mezclado con una proporcion variable de ácido cítrico. Igualmente se encuentra en las raices de malvavisco, de angélica, de regaliz, de siempreviva, de rubia, etc., en los tallos y en las hojas del acónito, del cáñamo, de la lechuga, del tabaco, de las adormideras, de la sálvia.

Se obtiene este mismo producto artificialmente descomponiendo la asparagina con ácido nitroso. Por último, segun Berzelius, es uno de los productos de la descomposicion del éter nitroso, y se halla además entre los que forman el resíduo de la preparacion de este éter.

El ácido málico forma dos modificaciones distintas: una que se designa con el nombre de *ácido málico activo*, obra sobre la luz polarizada: otra llamada *ácido málico inactivo*, no ejerce accion sobre ella.

El mejor método que se debe seguir para la preparacion de la primera variedad de ácido málico, consiste en esprimir el zumo de las bayas del serbal, clarificarle y despues tratarle con acetato de plomo: se forma un precipitado requesonado de malato de plomo que tiene la propiedad de trasformarse en veinticuatro horas en una masa de cristales aciculares. Esta sal, todavía impura, se calienta con ácido sulfúrico diluido hasta que hierva y haya perdido su aspecto granujiento. De este modo se obtiene una papilla que contiene sulfato de plomo, ácido sulfúrico libre, ácido málico, una materia colorante y ácidos estraños; añadiendo en pequeñas porciones sulfuro de bario en ligero esceso. El ácido sulfúrico y los ácidos estraños, dan con la barita compuestos insolubles en agua, mientras que el ácido málico forma con esta base una sal soluble. Tratando el malato de barita con ácido sulfúrico diluido, dá sulfato de barita y ácido málico que se separa por filtracion y se concentra por evaporacion.

Puede utilizarse para la preparacion del ácido málico la gran tendencia que tiene el bimalato de amoniaco á la cristalizacion.

Para ello, se descompone el malato de plomo impuro, con ácido sulfúrico diluido, se separa la disolucion de ácido málico obtenida en dos partes iguales, se satura una con amoniaco, despues de lo cual se le mezcla la otra y se abandona á la evaporacion: con lo que se obtienen cristales muy voluminosos, pero con color, que se purifican por una nueva cristalizacion. Una vez obtenido el bimalato de amoniaco incoloro, se trata con acetato de plomo y se obtiene de este modo malato de plomo puro que se pone en suspension en agua, por la que se dirije una corriente de ácido sulfídrico. Se filtra para separar el sulfuro de plomo y se evapora hasta que cristaliza.

La solucion de ácido málico evaporada hasta consistencia siruposa y abandonada en una estufa, deja depositar ácido málico en forma de grupos redondeados, que se reunen de modo que presentan el aspecto de cabezas de coliflores. Esta especie de mamelones están compuestos de prismas de 4 á 6 caras, que tienen mucho brillo, y reunidos en hacecillos; se funden á más de 100° y no pierden nada de su peso á 120°. El sabor del ácido málico es muy ácido: el agua le disuelve en fuerte proporcion, como el alcool.

La disolucion de este ácido desvia á la izquierda el plano de polarizacion.

Calentado á 176° el ácido málico pierde los elementos del agua y se convierte en ácidos maléico y paramaléico, cuerpos que tienen ambos la misma composicion, y en ácido maléico anhidro. Si la destilacion del ácido málico se verifica bruscamente y á una temperatura superior, se forman además óxido de carbono é hidrógenos carbonados: quedando entonces un resíduo de carbono.

La solucion de ácido málico no enturbia las disoluciones de cal y de barita, como ni tampoco las disoluciones de azoato de plomo y de plata: por el contrario, precipita el acetato de plomo en una masa amorfa, que se convierte gradualmente en cristales sedosos y brillantes.

El ácido sulfúrico concentrado descompone el ácido ácido málico con auxilio del calor desprendiendo óxido de carbono, asi como tambien un líquido de naturaleza particular. El ácido azótico le convierte á la temperatura de la ebulicion en ácido oxálico.

El hidrato de potasa le trasforma á la temperatura de 150 á 200°, en una mezcla de oxalato y de acetato de potasa con desprendimiento de hidrógeno. Esta trasformacion puede espresarse por medio de la ecuacion:

$$C^6H^4O^2,2HO+3(KO,HO)$$
$$=C^4O^6,2KO+C^4H^3O^3,KO+4HO+2H.$$

Bajo la influencia de los fermentos el ácido málico se convierte en ácidos sucínico y acético con desprendimiento de ácido carbónico y de vapor de agua, ó en ácido butírico con desprendimiento de ácido carbónico y de hidrógeno, reacciones que pueden esplicarse fácilmente por medio de las dos ecuaciones siguientes:

$$3(C^8H^6O^{10})=2C^8H^6O^8+C^4H^4O^4+4CO^2+2HO$$
$$2(C^8H^6O^{10})=C^8H^8O^4+8CO^2+4H.$$

La composicion del ácido málico se espresa por la fórmula:

$$C^8H^4O^8,2HO.$$

No difiere del ácido tártrico, como ahora veremos, mas que en dos moléculas menos de oxígeno.

Es un ácido bibásico que forma dos séries de sales representadas por las fórmulas:

Malatos néutros. . . . . . $C^8H^4O^8,2MO$
Malatos ácidos.. . . . . . $C^8H^4O^8,(MO,HO)$

§ 1167. El ácido málico inactivo se obtiene, ya haciendo obrar ácido nitroso sobre ácido aspártico inactivo, ya por la descomposicion espontánea del éter nitroso. Este compuesto, que se disuelve con mucha facilidad en agua, cristaliza mejor que el ácido málico activo, del que, por otra parte, difiere por su absoluta falta de accion sobre la luz polarizada; y además, porque mientras que el primero se funde á menos de 100, este último exije para fundirse una temperatura de 133°.

ACIDO MALÉICO.

§ 1168. Cuando se calienta el ácido málico, se funde hácia los 80°: á los 176 se descompone enteramente en agua y en varios productos volátiles, sin que se separe el menor vestigio de carbon. Destila un líquido incoloro que se solidifica prontamente dando orígen á hermosos cristales prismáticos, y es una mezcla de ácido maléico hidratado y de ácido maléico anhidro, mientras que en la retorta queda un producto isomérico al que se ha dado el nombre de *ácido paramaléico*. Si en vez de elevar gradualmente la temperatura á 176° se eleva rápidamente hasta 200° y se mantiene esta temperatura, no resulta mas que ácido maléico anhidro. Por el contrario, si la temperatura no pasa de 140 á 150°, no se obtiene mas que ácido paramaléico. La formacion de estos productos, puede esplicarse por medio de las ecuaciones siguientes:

$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Ac. málico.}} = \underbrace{C^8H^4O^8}_{\text{Ac. maléico ó paramaléico.}} + 2HO$$

$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Ac. málico.}} = \underbrace{C^8H^2O^6}_{\text{Ac. maléico anhidro.}} + 4HO$$

El ácido maléico cristaliza en prismas oblícuos de base rombal; su sabor nauseabundo y metálico, se parece al del ácido sucínico. Es muy soluble en agua y en alcool, y se disuelve tambien en éter. Destilándole rápidamente pierde 2 equivalentes de agua, y se convierte en ácido maléico anhidro: si en vez

de calentarle rápidamente á la temperatura de 175°, se mantiene por algun tiempo á algunos grados sobre su punto de fusion, es decir, á los 142°, se trasforma completamente en ácido paramaléico. La misma trasformacion se produce en un tubo cerrado á la lámpara sin que nada se desprenda ó absorva.

La composicion del ácido maléico se representa por la fórmula:

$$C^8H^4O^8{=}C^8H^2O^6,2HO.$$

ACIDO PARAMALÉICO.

§ 1169. Este producto que se origina siempre que se somete el ácido málico á la accion de una temperatura que no pase de 150°, se encuentra frecuentemente en el reino vejetal. Se ha indicado su existencia en el líquen de Islandia, en la fumaria y en diversas variedades de hongos. No describiremos aqui los métodos que sirven para estraerle de estos diferentes vejetales, contentándonos con esponer sucintamente sus principales propiedades.

Cuando está puro, este ácido cristaliza en anchos prismas delgados surcados por estrias. Sometidos á la accion del calor, se funden estos cristales difícilmente y no se volatilizan mas que á una temperatura superior á 200°, convirtiéndose en agua y en ácido maléico anhidro. Este ácido se distingue de su isomérico el ácido maléico, por su débil solubilidad en agua: en efecto, exije lo menos 200 veces su peso de agua para disolverse, y forma en la disolucion de acetato de plomo, un precipitado que no cristaliza como el maleato. Pero de todos los caractéres que sirven para distinguir el ácido paramaléico del ácido maléico, el más sensible es, sin contradiccion, el que presenta con el azoato de plata. En efecto, este ácido forma con el óxido de plata un precipitado tan insoluble como el cloruro; el ácido maléico no presenta nada semejante.

La composicion del ácido paramaléico, se espresa por la fórmula:

$$C^8H^4O^8.$$

Los ácidos *fumárico* y *bolético* que se estraen de la fumaria y de los hongos, presentan la mas completa identidad con el ácido paramaléico.

Lo mismo que el ácido málico, se convierte bajo la influencia del calor en ácido maléico ó paramaléico: del mismo modo ciertos malatos pueden trasformarse en maleatos ó paramaleatos, bajo la influencia de una temperatura convenientemente conducida.

ACIDO TÁRTRICO.

§ 1170. El depósito cristalino que se forma en los vinos y que se conoce con el nombre de *tártaro*, contiene, en combinacion con la potasa, un ácido particular, á que se dá el nombre de *ácido tártrico*. Este ácido muy esparcido en el reino vejetal, se encuentra libre ó en combinacion con la cal en los tamarindos, las bayas de serbal sin madurar, las patacas, las moras, los cornichones, etc., pero se saca principalmente del crémor de tártaro ó tártaro purificado por medio de un método muy sencillo. Para ello se echa en pequeñas porciones en una disolucion hirviendo de crémor de tártaro, creta reducida á polvo fino. De este modo se obtiene un tartrato de cal insoluble, y un tartrato néutro de potasa soluble. Se echa todo sobre un filtro y despues en el líquido filtrado una disolucion de una sal de cal, cloruro de cálcio, por ejemplo: dando asi orígen á una nueva cantidad de tartrato de cal que se añade á la anterior. Lavando el precipitado calizo suficiente tiempo, se trata con una dósis conveniente de ácido sulfúrico, por cuyo medio se obtiene sulfato de cal poco soluble, y ácido tártrico que lo es mucho: concentrado el líquido separado del sedimento y abandonado en la estufa, no tarda en dejar cristalizar ácido tártrico. Un esceso lijero de ácido sulfúrico, favorece la cristalizacion.

§ 1171. Preparado de este modo el ácido tártrico, cristaliza en prismas incoloros de la densidad de 1,75. Los cristales no se alteran al aire y son anhidros, muy solubles en agua y en alcool, y completamente insolubles en el éter. La solucion del ácido tártrico desvia á la derecha el plano de polarizacion: precipita en blanco las aguas de cal, de barita y de estronciana, como tambien el acetato de plomo: pero no enturbia las disoluciones de los cloruros de bario, de estroncio y de cálcio. Echada en esceso en la disolucion de una sal de potasa, la de ácido tártrico dá orígen á un precipitado granujiento, cristalino, que se forma principalmente por agitacion; propiedad que se utiliza en la análisis química para distinguir la potasa de la sosa.

El ácido tártrico sometido á la accion del calor, se funde hácia los 150°, trasformándose en un producto isomérico, el ácido metatártrico. Continuando la accion del calor, el ácido tártrico pierde gradualmente agua, y se trasforma en nuevos productos, cuya capacidad de saturacion seria, segun M. Fremy, diferente de la del ácido tártrico. Calentándolo mas aun, el ácido tártrico pierde 2 moléculas de agua, y se trasforma en ácido tártrico anhidro. Por último, bajo la influencia de una temperatura mas elevada, el ácido tártrico esperimenta una alteracion profunda y se cambia en otros dos nuevos ácidos de composicion mas sencilla, el ácido pirotártrico y el ácido pirúvico, perdiendo á la vez ácido carbónico y agua.

Calcinado en contacto del aire se hincha, se inflama y arde, esparciendo un olor parecido al del caramelo. Bajo la influencia de los cuerpos oxidantes, tales como el óxido pulga de plomo, el ácido crómico, una mezcla de ácido sulfúrico y de bicromato de potasa ó de ácido sulfúrico y de peróxido de manganeso, el ácido tártrico dá una cantidad notable de ácido fórmico.

El hidrato de potasa á la temperatura de 200°, convierte al ácido tártrico en una mezcla de acetato y de oxalato de potasa, resultado fácil de comprender por medio de la ecuacion:

$$C^8H^4O^{10},2HO = C^4H^4O^4 + C^4H^2O^8$$

El ácido azótico fumante trasforma, por la ebulicion, al ácido tártrico en una mezcla de ácido oxálico y de otro ácido, que se parece mucho al málico.

La composicion del ácido tártrico libre, se espresa por la fórmula:

$$C^8H^4O^{10},2HO.$$

El ácido tártrico es un ácido bibásico que puede cambiar uno ó dos de sus equivalentes de agua, por uno ó dos de base metálica. El ácido tártrico puede, pues, formar con las bases dos géneros de sales que se representan por las fórmulas siguientes:

$$C^8H^4O^{10},(MO,HO)$$
$$C^8H^4O^{10},2MO.$$

A los primeros se dá el nombre de *tartratos ácidos* ó *bitartratos*, los segundos se designan con el nombre de *tartratos néutros*. No entraremos aqui en el estudio de estas diferentes sales, contentándonos con examinar las combinaciones que forma el ácido tártrico con la potasa.

El tartrato néutro se prepara saturando la sal ácida con carbonato de potasa: cristaliza con dificultad.

Se presenta en forma de prismas cortos cuyas caras tienen poco brillo. Es muy soluble en agua, pero muy poco en alcool, aunque sea hirviendo. Los cristales son hemiedros.

El *bitartrato de potasa* se deposita frecuentemente en los vinos en estado de costras duras y espesas que constituyen el tártaro bruto. Sometiéndole á nuevas cristalizaciones se obtiene totalmente incoloro, constituyendo entonces el crémor tártaro. Se disuelve en 240 partes de agua á 10° y en 15 partes solo de agua hirviendo. Es insoluble en alcool y se disuelve con facilidad en los ácidos minerales concentrados. Sus cristales son hemiedros.

El bitartrato de potasa disuelve una gran cantidad de óxido de antimonio: la disolucion abandona por evaporacion cristales octaédricos de *emético*.

Sometido á la calcinacion, el bitartrato de potasa desprende un vapor ácido y picante y deja un resíduo de carbonato de potasa y de carbon que los antiguos químicos designaban con el nombre de *flujo negro*. El bitartrato de potasa le emplean frecuentemente los tintoreros como mordiente para las lanas.

§ 1172. El ácido tártrico y sus sales forman cristales hemiedros: obra enérgicamente sobre la luz polarizada. Constituye dos modificaciones distintas que se caracterizan por la hmiedria y el sentido del poder rotatorio: se las designa con los nombres de *ácido tártrico derecho* ó *ácido destroracémico* y ácido tártrico izquierdo ó *ácido levoracémico*. Ambas variedades tienen el mismo aspecto físico, la misma solubilidad, la misma densidad: sus formas cristalinas son idénticas en todas sus partes respectivas, pero no se pueden sobreponer: la forma cristalina de una es simétrica de la otra; el cristal del ácido tártrico derecho, puesto delante de un espejo, presenta una imágen que es exactamente la forma del ácido tártrico izquierdo. No insistiremos mas sobre estas particularidades muy interesantes, que se deben á las investigaciones de M Pasteur, pero que no podrian hallar cabida en este curso.

ACIDO TÁRTRICO ANHIDRO.

§ 1173. El ácido tártrico anhidro se obtiene, segun M. Fremy, calentando 15 á 20 gr. lo mas, de ácido tártrico en polvo, en una capsulita. La materia empieza por fundirse, convirtiéndose bien pronto en una masa blanca, abofellada. Se lava con agua fria, se esprime entre papeles de estraza, y despues se deseca en el vacio.

Esta sustancia es insoluble en agua, alcool y éter. Abandonado por algun tiempo en contacto del aire, el ácido tártrico anhidro se une lentamente con este líquido, acabando por convertirse en ácido tártrico comun: esta trasformacion es mucho mas rápida á la temperatura de la ebulicion.

La composicion del ácido tártrico anhidro se espresa por la fórmula:

$$C^8H^4O^{10}.$$

ACIDO PIROTÁRTRICO.

§ 1174. Sometiendo el ácido tártrico á la destilacion en baño de aceite, se observa un desprendimiento de ácido carbónico, al mismo tiempo que se condensa en el recipiente agua y ácidos, cuya naturaleza varía con la temperatura á que se verifica la destilacion. El producto principal de la destilacion del ácido tártrico es el ácido pirúvico, el ácido pirotártrico solo se encuentra en él en cantidad muy pequeña; por el contrario, este último se forma por la destilacion del tártaro.

Para ello se llena de tártaro hasta los dos tercios una retorta de vidrio, á cuyo cuello se adapta un recipiente bitubulado; se calienta primero lentamente y despues gradualmente, activando la destilacion. Primero se desprende agua, ácido acético y carburos de hidrógeno; despues se condensa en el recipiente un líquido pardo, ácido, acompañado de un aceite del mismo color. Se continúa la destilacion mientras se siga desprendiendo líquido. En cuanto cesa de aparecer se evapora el líquido acuoso en baño de maría hasta consistencia siruposa y despues se abandona á sí mismo. Al cabo de algun tiempo se deposita ácido pirotártrico en granos cristalinos, de color pardo que se purifican por medio de varias cristalizaciones.

§ 1175. Cuando está puro, el ácido pirotártrico se presenta en forma de prismas oblícuos de base rombal, con truncaduras en las aristas laterales, se disuel-

ve en gran cantidad en agua, alcool y éter, se funde á 10°, hierve hácia los 190° y se volatiliza trasformándose parcialmente en ácido anhidro.

Una disolucion, aunque sea concentrada, de este ácido, no altera las disoluciones de cal, de barita, de estronciana, ni las de acetato néutro ni azoato de plomo.

La composicion del ácido pirotártrico se representa por la fórmula:

$$C^{10}H^6O^6,2HO.$$

Su formacion por medio del ácido tártrico se esplica por la ecuacion:

$$2(C^8H^4O^{10},2HO)=C^{10}H^6O^6,2HO+6CO^2+4HO.$$

ACIDO PIRÚVICO.

§ 1176. Este ácido se obtiene sometiendo el ácido tártrico á la destilacion en baño de aceite y teniendo cuidado de que no pase de la temperatura de 215 á 220°. Se recoje en el recipiente adaptado á la retorta un líquido cuyo olor, análogo al del vinagre, es lijeramente empireumático. Este líquido, de color amarillo, tiene un sabor ácido y urente y la consistencia del ácido sulfúrico. Para separar el ácido pirúvico, se satura con carbonato de plomo recien precipitado. Este último se disuelve primero sin resíduo, pero bien pronto el líquido se enturbia y deja depositar cristalitos granugientos, que acaban por llenarle enteramente. Se continúa añadiendo carbonato hasta que no se desprenda mas ácido carbónico y se abandona la masa por veinticuatro horas en un sitio fresco: entonces se echa el precipitado sobre un filtro, se lava con una pequeña cantidad de agua fria, en que se disuelve en débil proporcion. Evaporada el agua madre en el vacío ó sobre ácido sulfúrico, deja un resíduo incoloro, de aspecto gomoso, de piruvato de plomo. Descompuesto este último con ácido sulfídrico dá por evaporacion el ácido pirúvico puro.

§ 1177. El ácido pirúvico puro es un líquido siruposo, incristalizable, sin olor cuando está frio, pero ácido y picante cuando está caliente. Su sabor ácre y ácido tiene un dejo amargo. El agua, el alcool y el éter, le disuelven en todas proporciones.

La composicion del ácido pirúvico, se representa por la fórmula:

$$C^{12}H^6O^{10},2HO.$$

Su formacion por medio del ácido tártrico, puede esplicarse por la ecuacion:

$$2(C^8H^4O^{10},2HO)=C^{12}H^6O^{10},2HO+4CO^2+4HO.$$

ACIDO PARATÁRTRICO Ó RACÉMICO.

§ 1178. Este compuesto, descubierto por M. Kestner, se encuentra en pequeña cantidad en los tártaros brutos de Austria, de Hungria y principalmente en los de Italia.

Este ácido, que presenta la misma composicion que el ácido tártrico y que forma sales de composicion perfectamente idéntica á la de los tartratos, se presenta en forma de gruesos cristales perfectamente claros. Difiere del ácido tártrico por la solubilidad; así es que un mismo peso de ácido paratártrico exije mas agua y alcool que el ácido tártrico para disolverse. Cristaliza con 2 equivalentes de agua, que pierde á 100°, mientras que el ácido tártrico se separa de su disolucion en forma de cristales completamente anhidros. La solucion del ácido paratártrico precipita las disoluciones de azoato de cal, de sulfato de cal y de cloruro de cálcio; el ácido tártrico no precipita ninguna de estas disoluciones.

La disolucion del ácido paratártrico al contrario de la del ácido tártrico, no ejerce ninguna accion sobre la luz polarizada. Por último, la forma cristalina del ácido paratártrico, es esencialmente diferente de la del ácido tártrico.

El ácido paratártrico puede fraccionarse bajo influencias que no estudiaremos aquí, en ácido tártrico derecho y en ácido tártrico izquierdo: en cuanto á las modificaciones químicas del ácido paratártrico, son exactamente las mismas que las del ácido tártrico.

La composicion del ácido paratártrico se representa por la fórmula:

$$C^8H^6O^{12},2HO.$$

ACIDO CÍTRICO.

§ 1179. Este ácido descubierto por Scheele en 1784 en el zumo de limon, se encuentra en estado libre en las grosellas, las sangüesas, las cerezas, las manzanas, etc., pero generalmente se estrae del primero. Para ello se esprime el zumo de limones y se abandona á sí mismo, hasta que haya esperimentado un principio de fermentacion: asi se le priva de la materia mucilaginosa que tiene en suspension y se obtiene finalmente un líquido claro. Este último se satura con creta, se completa la saturacion con cal viva y de este modo se obtiene una sal caliza insoluble que se purifica por medio de lociones en agua: en seguida se descompone con una cantidad conveniente de ácido sulfúrico que se tiene cuidado de emplear en lijero esceso, y por último, se separa con un filtro una disolucion de ácido cítrico que se concentra evaporándola para obtener cristales.

Igualmente puede sacarse una gran cantidad de ácido cítrico, de las grosellas agrias para lo cual es ventajoso cojerlas antes qué estén maduras. Se esprime el zumo que se deja fermentar como antes y que se trata sucesiva mente con cal y despues con ácido sulfúrico.

Cien partes de grosellas producen asi 10 partes de alcool de una densidad de 0,928 y 1 parte de ácido cítrico cristalizado.

§ 1180. El ácido cítrico cristaliza en prismas romboidales; su sabor fuertemente ácido, es mas agradable que el del ácido tártrico: se distingue fácilmente de este último, en que no precipita la potasa y en que no forma precipitado en el agua de cal mas que cuando se hace hervir el líquido.

Es muy soluble en agua. Segun que se hace cristalizar en frio, y por evaporacion espontánea ó por ebulicion y enfriamiento presenta dos formas diferentes. El alcool le disuelve en fuerte proporcion sobre todo en caliente. El éter no le disuelve sensiblemente.

Una disolucion de ácido cítrico abandonada por algun tiempo al aire, se cubre de moho. La disolucion de ácido tártrico presenta las mismas alteraciones cuando se pone en condiciones idénticas.

Calentando el ácido cítrico cristalizado en una retorta, empieza este cuerpo por esperimentar la fusion acuosa, entra en seguida en ebulicion y abandona agua sensiblemente pura. Bien pronto despues se manifiestan nubes blancas, asi como tambien un olor vivo y espirituoso, debido á la presencia de la acetona: desprendiéndose al mismo tiempo una gran cantidad de óxido de carbono. Si se suspende la descomposicion al llegar á este punto, se halla en la retorta un producto que presenta la mas completa identidad con un ácido estraido del *Aconitum napellus* al que por esta razon se le ha dado el nombre de *ácido aconítico*. Si se eleva aun mas la temperatura, se ven aparecer vapores espesos que se condensan en estrias oleosas sobre las paredes del recipiente y se cuajan bien pronto en una materia cristalina: en esta segunda fase se desprende ácido carbónico. En tal circunstancia se forma un nuevo ácido, á que se dá el nombre de *ácido itacónico*. Destilado varias veces este último, deja desprender agua, asi como tambien un líquido oleoso que constituye el ácido *citracónico* anhidro.

La acetona y el óxido de carbono, cuya formacion hemos indicado, solo se producen en cantidad muy pequeña.

La formacion de estos diferentes productos puede esplicarse por medio de las ecuaciones siguientes:

$$C^{12}H^{8}O^{14} = 2HO + C^{12}H^{6}O^{12}.$$

Ac. cítrico desecado. — Ac. aconítico.

$$C^{12}H^{6}O^{12} = 2CO^{2} + C^{12}H^{6}O^{8},$$

Ac. itacónico. — Ac. aconítico cristalizado.

$$C^{10}H^{6}O^{8} = 2HO + C^{10}H^{4}O^{6}$$

Ac. itacónico. — Ac. citracónico anhidro.

El hidrato de potasa trasforma el ácido cítrico en una mezcla de oxalato y acetato de potasa bajo la influencia de una temperatura de 200°. Esta reaccion se esplica por medio de la ecuacion:

$$C^{12}H^{8}O^{14} + 2HO = C^{4}H^{2}O^{8} + 2C^{4}H^{4}O^{4}.$$

Calentando ligeramente una mezcla de ácido sulfúrico al máximum de concentracion y de ácido cítrico desecado, se desprende óxido de carbono puro. Si se calienta mas fuertemente, se desprende ácido carbónico al mismo tiempo que se percibe un olor espirituoso. Diluyendo en agua el líquido ácido y despues saturándole con un carbonato alcalino, se separa una materia parda de aspecto resinoso, mientras que el agua retiene en disolucion un ácido particular. Calentando ácido cítrico con ácido sulfúrico y peróxido de manganeso ó bicromato de potasa, se obtiene ácido fórmico, asi como tambien un abundante desprendimiento de gas carbónico.

El ácido azótico diluido no ataca en frio el ácido cítrico: á la temperatura de la ebulicion le trasforma en ácido oxálico y al mismo tiempo se produce ácido acético y ácido carbónico. El cloro gaseoso solo es absorvido lentamente por una disolucion concentrada de ácido cítrico. Si se opera á los rayos solares, la absorcion es mas rápida. En esta circunstancia no se desprende ácido carbónico y se obtiene un aceite pesado dotado de un sabor dulzaino y urente y de un olor muy irritante; no tiene ningun color despues de rectificado. Agitado con agua y enfriado este aceite, se cuaja en una masa de cristales.

La accion del cloro sobre el citrato de sosa produce diferentes resultados: se obtiene un aceite complejo que contiene una gran cantidad de cloroformo. El bromo dá orígen á resultados análogos.

El ácido cítrico se emplea como mordiente en las fábricas de telas pintadas. Se usa para precipitar la cartamina, hermosa materia colorante roja contenida en las flores del cártamo. Los farmacéuticos le usan para la preparacion de jarabes y limonadas. Por último, mezclado en corta proporcion con azúcar y materias aromáticas, sirve para hacer limonadas secas.

La composicion del ácido cítrico anhidro se representa por la fórmula:

$$C^{12}H^{5}O^{11}$$

la del ácido desecado por:

$$C^{12}H^{8}O^{14} = C^{12}H^{5}O^{11}, 3HO$$

Por último, la fórmula del ácido cristalizado es:

$$C^{12}H^{10}O^{14} = C^{12}H^{5}O^{11} + 2HO.$$

Calentado á una temperatura inferior á 100°, el ácido cítrico pierde 2 equivalentes de agua y no pueden hacérsele perder mas sin destruirle.

El ácido cítrico es un ácido tribásico, susceptible de formar tres séries de

sales cuya composicion puede representarse de un modo general por las fórmulas siguientes:

$$C^{12}H^{5}O^{11},(MO+2HO)$$
$$C^{12}H^{5}O^{11},(2MO+HO)$$
$$C^{12}H^{6}O^{11},3MO.$$

Los citratos alcalinos son muy solubles en agua y lo mismo sucede con los de magnesia, de cinc, de hierro, de cobalto, de níquel, etc. Los citratos néutros de barita, de estronciana, de cal, son por el contrario muy poco solubles.

ACIDO ACONÍTICO.

§ 1181. Este ácido hallado en muchos acónitos en estado de sal de cal, se encuentra generalmente en ciertas especies de equisetos, lo que hace que se le dé el nombre de *ácido equisético*. Ambos ácidos, idénticos entre sí, lo son igualmente con el ácido que se produce en la descomposicion del ácido cítrico por el calor. Como este metodo de preparacion es mas fácil y dá una cantidad mayor de productos, á él se ha recurrido siempre que quieren prepararse cantidades algo considerables.

El ácido aconítico se presenta en costras mamelonadas, cuya forma es imposible determinar. El agua, el alcool y el éter le disuelven en fuerte proporcion.

Cuando se calienta toma un color ambarino, se funde y hierve hácia los 160°. Se descompone entonces en ácido carbónico y en ácido itacónico que destila y que puede fácilmente condensarse en un recipiente enfriado. Estos caractéres distinguen claramente al ácido aconítico, de los ácidos fumárico y maléico que presentan la misma composicion.

El aconitato de cal puesto en suspension en agua con queso podrido se trasforma sobre todo á la temperatura del verano, en ácido sucínico.

La composicion del ácido aconítico se espresa por la fórmula:

$$C^{12}H^{6}O^{12}=C^{12}H^{3}O^{9},3HO.$$

Es un ácido tribásico como el ácido cítrico y susceptible de formar, como él, tres séries de sales, cuya composicion general se espresa por las fórmulas:

$$C^{12}H^{3}O^{9},(MO+2HO)$$
$$C^{12}H^{3}O^{9},(2MO+HO)$$
$$C^{12}H^{3}O^{9},3MO.$$

ACIDO ITACÓNICO.

§ 1182. Este compuesto se prepara, como hemos visto anteriormente, sometiendo á la destilacion el ácido aconítico. El producto destilado se solidifica por enfriamiento; se esprimen los cristales entre papeles de estraza, se redisuelven en la menor cantidad posible de agua y se abandona el líquido á la evaporacion.

Purificado asi el ácido itacónico, se presenta en octaedros romboidales. Su forma primitiva es el prisma recto romboidal. Es inodoro y tiene un sabor fuertemente ácido.

Exije 17 partes de agua para disolverse á 10°, solo 12 para verificarlo á 20° y una cantidad mucho menor á la temperatura de la ebulicion. Es muy soluble en alcool, el éter le disuelve bastante bien.

Sometido á la destilacion, se descompone en agua y en ácido citracónico anhidro.

La composicion del ácido itacónico se representa por la fórmula:

$$C^{10}H^{6}O^{8}=C^{10}H^{4}O^{6},2HO.$$

Es un ácido bibásico, capaz de formar dos séries de sales representadas por las fórmulas:

$$C^{12}H^{4}O^{6},(MO+HO)$$
$$C^{10}H^{4}O^{6},2MO.$$

ACIDO CITRACÓNICO.

§ 1183. Este compuesto se obtiene tomando ácido citracónico anhidro, obtenido precedentemente en la destilacion del ácido itacónico y poniéndole en digestion con agua, ó abandonándole por mucho tiempo al contacto del aire húmedo. Bajo esta forma cristaliza en prismas de cuatro caras, truncados en las aristas y que terminan en una faceta única. Se disuelve fácilmente en agua, alcool y éter. La destilacion le separa de nuevo en ácido citracónico anhidro y en agua.

El ácido nítrico fumante obra vivamente sobre el ácido citracónico. Se produce una reaccion muy viva acompañada de un desprendimiento tumultuoso de gas. En esta circunstancia se forma un aceite pesado que se cuaja en una masa cristalina amarillenta que el alcool fracciona en dos productos cristalizables, dotados de diferentes solubilidades.

Reemplazando el ácido azótico fumante con ácido azótico diluido, la accion es mucho mas lenta; en este caso el ácido citracónico se trasforma en un ácido isomérico, al que se ha dado el nombre de *ácido mesacónico*: este último se presenta en forma de agujas delgadas poco solubles en agua fria, que se subliman sin alteracion.

Calentando suavemente el ácido citracónico con ácido sulfúrico en su máximum de concentracion, se desprende óxido de carbono puro; si se eleva aun mas la temperatura, la masa se ennegrece y se vé aparecer ácido sulfuroso. Si se suspende entonces la reaccion, se diluye el líquido en agua, y se satura despues con carbonato de plomo, se obtiene una sal de reaccion ácida, de sabor astringente y nauseabundo, que se deposita por evaporacion en forma de un polvo cristalino, insoluble en alcool, pero muy soluble en ácido azótico.

Cuando se mezcla percloruro de fósforo con ácido citracónico anhidro, se produce una viva efervescencia. Sometiendo esta mezcla á la destilacion, se condensa en el recipiente un líquido que contiene cloróxido de fósforo y *cloruro pirocítrico*. Este último se separa por rectificacion, dejando aparte el producto que destila entre 175 y 180 grados.

Es un líquido incoloro, claro, que se trasforma en contacto del aire, en ácido clorídrico y en ácido citracónico hidratado.

La composicion del ácido citracónico se espresa por la fórmula:

$$C^{10}H^{6}O^{8}=C^{10}H^{4}O^{6},2HO.$$

Este ácido presenta la mas perfecta isomeria con el ácido itacónico.

ACIDO MÚCICO.

§ 1184. El ácido múcico, cuyo descubrimiento se debe á Scheele, se obtiene por la accion recíproca del ácido azótico y de la lactosa, de la dulcosa y de las materias gomosas.

El medio mas cómodo de obtener el ácido múcico consiste en calentar 1 parte de lactosa con 4 á 5 de ácido azótico del comercio, diluido en su peso de agua. Cuando ha cesado la efervescencia, se aparta del fuego la vasija en que se ha verificado la reaccion, y bien pronto se separa el ácido múcico por enfriamiento. En el caso en que no sea completa la trasformacion de la lactosa, se volverá á tratar el producto con una disolucion de potasa, que disolverá el ácido múcico solo y se precipita en seguida de esta disolucion por medio del ácido clo-

rídrico. En esta operacion es importante emplear un ácido azótico de concentracion media; si está muy concentrado dá menos ácido múcico, y si muy diluido, casi no dá mas que ácido oxálico.

§ 1185. Cuando está puro, el ácido múcico es un polvo blanco, cristalino, que cruje entre los dientes y tiene un sabor débilmente ácido. Es muy poco soluble en agua fria, algo mas soluble en el agua hirviendo y completamente insoluble en el alcool.

Hirviéndole por mucho tiempo con agua, evaporando el líquido y volviendo á tratar el resíduo con alcool, se obtiene por la evaporacion de este último un ácido isomérico observado por MM. Laurent y Malaguti. Este producto que cristaliza en hojas rectangulares muy bien definidas, ha recibido el nombre de *ácido paramúcico.* Cuando están desecados sus cristales, se trasforman en la modificacion insoluble. Por otra parte, ambas variedades tienen exactamente las mismas propiedades químicas y dan productos idénticos en su contacto con los reactivos.

Sometido á la destilacion seca el ácido múcico ó su isomérico, se descomponen en ácido carbónico, agua y un ácido volátil de composicion mas sencilla á que se ha dado el nombre de *ácido piromúcico.* Asi lo establece con claridad la ecuacion siguiente:

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{16}}_{\text{Ac. múcico.}}=6HO+2CO^2+\underbrace{C^{10}H^4O^6}_{\text{Ac. piromúc.}}$$

Fundido con hidrato de potasa el ácido múcico, se fracciona en ácidos acético y oxálico, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$C^{12}H^{10}O^{16}=C^4H^2O^8+2C^4H^4O^4.$$

El ácido múcico forma con las bases sales muy numerosas que no examinaremos aqui. Dá igualmente orígen, por su reaccion sobre el espíritu de madera y sobre el alcool, á éteres ácidos y néutros.

La composicion de este ácido se espresa por la fórmula:

$$C^{12}H^{10}O^{16}=C^{12}H^8O^{14},2HO.$$

Es un ácido bibásico que forma dos séries de sales representadas por las fórmulas:

$$C^{12}H^8O^{14},(MO,HO)$$
$$C^{12}H^8O^{14},2MO.$$

ACIDO PIROMÚCICO.

§ 1186. Hemos visto anteriormente que el ácido múcico sometido á la destilacion produce un ácido pirogenado. Este compuesto, que tiene un color parduzco en estado bruto, puede purificarse fácilmente comprimiéndole entre papeles de estraza y sublimándole de nuevo.

Purificado así el ácido piromúcico, se presenta en forma de láminas prolongadas, incoloras y brillantes, que se funden á 130° y se volatilizan sin descomponerse. Exije 28 partes de agua para disolverse á 15° y solo 4 á la temperatura de la ebulicion. El alcool le disuelve mas fácilmente que el agua. Este producto isomérico del ácido piromecónico y del ácido citracónico anhidro, se distingue de este último, que es líquido á la temperatura comun, y del ácido piromecónico en que mientras este produce en las sales de peróxido de hierro un color rojo, el ácido piromúcico dá uno verde súcio.

La composicion del ácido piromúcico se espresa por la fórmula:

$$C^{10}H^4O^6$$

Este ácido forma con las bases sales cristalizables; por su accion sobre el alcool y el espíritu de madera, dá orígen á éteres que cristalizan con la mayor facilidad.

Es un ácido monobásico, cuyas sales se representan por la fórmula general:

$$C^{10}H^{3}O^{5},MO.$$

ACIDO MECÓNICO.

§ 1187. Este ácido, descubierto por Sertuerner en el ópio, se estrae de esta sustancia apurándola con agua tibia, saturando con carbonato de cal el ácido libre que está contenido en ella, y evaporando el líquido hasta consistencia de jarabe. A este líquido viscoso se añade una solucion concentrada de cloruro de cálcio; se hierve por algunos minutos y se deja enfriar. El meconato de cal se separa completamente si el líquido está suficientemente concentrado. Se purifica trasformándole en una sal amoniacal, que se decolora con el carbon animal y se descompone en seguida con ácido clorídrico.

§ 1188. Cuando está puro el ácido mecónico, se presenta unas veces en forma de escamitas nacaradas y otras en la de prismas rectos romboidales. Poco soluble en agua fria, se disuelve fácilmente en agua hirviendo y tambien en el éter. Cuando se sostiene hirviendo por mucho tiempo su solucion acuosa, se descompone tomando color, se desprende ácido carbónico y se obtiene un nuevo ácido á que se dá el nombre de *ácido coménico*, cuya formacion se esplica por medio de la ecuacion siguiente :

$$C^{14}H^{4}O^{14}=2CO^{2}+C^{12}H^{4}O^{10}.$$

Reemplazando el agua pura con agua acidulada, con ácido sulfúrico ó ácido clorídrico, la descomposicion es mucho mas rápida.

El ácido mecónico sólido esperimenta esta misma descomposicion á la temperatura de 200°. A 260° el ácido coménico se fracciona á su vez en ácido carbónico, y en un nuevo ácido que se designa con el nombre de *ácido piromecónico*.

El ácido azótico ataca vivamente al ácido mecónico, y dá ácido oxálico y cianídrico.

La potasa sólida le fracciona en oxalato y carbonato.

La composicion del ácido mecónico se espresa por la fórmula:

$$C^{14}H^{4}O^{14}.$$

Es un ácido tribásico susceptible de formar, como el ácido cítrico, tres séries de sales representadas por las fórmulas:

$$C^{14}HO^{11}(MO+2HO)$$
$$C^{14}H^{11},(2MO+HO)$$
$$C^{14}HO^{11},(3MO)$$

ACIDO COMÉNICO.

§ 1189. Este ácido, obtenido en las condiciones que más arriba hemos espuesto, se presenta en forma de granitos ó mamelones sumamente duros. Estos cristales son anhidros, poco solubles en agua y menos todavia en alcool. Sometidos á la destilacion seca, se fraccionan en ácido carbónico y ácido piromecónico.

El ácido azótico, aun diluido, le ataca vivamente produciendo ácido carbónico, ácido oxálico y ácido cianídrico. El cloro y el bromo atacan al ácido coménico y dan orígen á productos derivados por sustitucion.

La composicion del ácido coménico se espresa por la fórmula:

$$C^{12}H^{4}O^{10}.$$

Es un ácido bibásico, susceptible de formar dos séries de sales representadas por las fórmulas:

$$C^{12}H^{2}O^{8},(MO+HO)$$
$$C^{12}H^{2}O^{8},2MO.$$

ACIDO PIROMECÓNICO.

§ 1190. Este producto que se origina en la destilacion del ácido mecónico, se obtiene perfectamente puro esprimiendo el producto bruto entre papeles de estraza y sublimándole á un calor suave: tambien puede purificarse disolviéndole en caliente, en agua ó en alcool, y dejando enfriar el líquido.

El ácido piromecónico es incoloro. Cristaliza unas veces en agujas y otras en tablas ú octaedros prolongados. Su sabor es á la vez ácido y amargo. Se funde hácia los 125° y se sublima sin dejar resíduo. El alcool y el agua le disuelven en fuerte proporcion. El ácido azótico ataca vivamente al ácido piromecónico, produciendo ácido oxálico y ácido cianídrico. El cloro obra enérgicamente sobre este producto, dando orígen á ácido oxálico. El bromo le trasforma en ácido bromopiromecónico.

La composicion del ácido piromecónico se esplica fácilmente por la fórmula:

$$C^{10}H^{4}O^{6}$$

Su generacion por medio del ácido mecónico, se esplica fácilmente por la ecuacion:

$$C^{14}H^{4}O^{14}=4CO^{2}+C^{10}H^{4}O^{6}.$$

Es un ácido monobásico, lo mismo que el ácido piromúcico, con el cual es isomérico, formando igualmente con las bases sales enteramente isoméricas; pero que no tienen, como esta última, la propiedad de eterificarse.

La composicion de los piromeconatos se representa por la fórmula:

$$C^{10}H^{3}O^{5},MO.$$

ACIDO QUÍNICO.

§ 1191. Este ácido se halla en un gran número de quinas en estado de combinacion con la cal, la quinina ó la cinconina. Es un quinato de cal que se estrae tratando esta sal con ácido oxálico. Es preferible precipitar el quinato de cal con una disolucion de acetato básico de plomo. Se lava el precipitado plúmbico, despues se pone en suspension en agua, por la cual se hace atravesar una corriente de ácido sulfídrico. La disolucion filtrada se evapora á un calor suave ó en el vacío y deja depositar cristales amarillentos que se purifican por nuevas cristalizaciones.

El ácido quínico cristaliza en prismas romboidales oblícuos. Su sabor es fuerte y marcadamente ácido. Se funde á 155° formando un líquido claro, que por enfriamiento se cuaja en una masa amorfa y trasparente. Se disuelve fácilmente en agua fria y mucho mejor todavia en agua hirviendo. Apenas es soluble en alcool anhidro y solo se disuelve bien en el alcool comun.

Sometiendo el ácido quínico á la destilacion seca, dá productos muy complejos: en efecto, deja desprender agua, bencina, ácido benzóico, fenol, hidruro de salicilo é hidroquinona y queda un resíduo carbonoso. Sometido á la accion del ácido sulfúrico y del peróxido de manganeso, el ácido quínico se convierte, perdiendo carbon é hidrógeno en estado de ácido carbónico y agua, en un producto volátil á que se dá el nombre de *quinona*. Para obtener este producto en cantidades algo considerables, se calientan lijeramente en una gran retorta, 100 gr. de ácido quínico, 400 de peróxido de manganeso y 100 de ácido sulfúrico préviamente diluido en la mitad de su peso de agua. Desde que se hace sentir el calor, se hincha la masa considerablemente y se recoje en el recipiente que se ha tenido cuidado de enfriar, una mezcla de ácido fórmico y de quinona. Esta última sustancia cristaliza en hermosas escamitas de color amarillo de oro.

Añadiendo á la mezcla anterior sal marina, se obtienen productos clorados, derivados de la quinona.

La composicion del ácido quínico se espresa por la fórmula:

$$C^{28}H^{22}O^{22}=C^{28}H^{20}O^{20},2HO.$$

Es un ácido bibásico, susceptible de formar como los ácidos anteriores, dos séries de sales representadas por las fórmulas:

$$C^{28}H^{20}O^{20},(MO,HO)$$
$$C^{28}H^{20}O^{20},2MO.$$

QUINONA.

§ 1192. Este compuesto se obtiene calentando ácido quínico libre ó un quinato con una parte de ácido sulfúrico concentrado, diluido en la mitad de su peso de agua y 4 partes de peróxido de manganeso. La masa se abofella y bien pronto desprende espesos vapores que se depositan en el recipiente en forma de agujas amarillas. Se purifica comprimiéndole entre papeles de estraza y sublimándole.

La formacion de este producto se esplica por medio de la ecuacion:

$$C^{28}H^{22}O^{22}+O^{8}=2C^{12}H^{4}O^{4}+4CO^{2}+14HO.$$

Este cuerpo se funde á la temperatura del agua hirviendo en un líquido amarillo, pesado, que viene á ocupar el fondo del líquido. Esparce olor irritante parecido al del yodo y escita el lagrimeo.

El cloro seco le convierte en quinona triclorada, cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{12}HCl^{3}O^{4}$$

Una mezcla de clorato de potasa y de ácido clorídrico, le trasforma en quinona perclorada, cuya composicion se indica por la fórmula:

$$C^{12}Cl^{4}O^{4}.$$

Este producto, que se designa tambien con el nombre de *cloranilo,* se forma por la accion de una mezcla de ácido clorídrico y de clorato de potasa, sobre un gran número de materias orgánicas.

Una disolucion de quinona, á que se añada amoniaco ó potasa cáustica, se tiñe de color pardo y deja por evaporacion una masa negra que se redisuelve en agua hirviendo.

Las sustancias reductrices, tales como el gas sulfuroso, convierten la quinona, primero en una sustancia cristalizada que tiene un color verde, y despues en hidroquinona incolora. Haciendo llegar ácido sulfídrico á una disolucion de quinona, la tiñe de color rojo, enturbiándose muy pronto y dejando depositar un cuerpo en forma de copos que se deseca formando una masa lijera, de color verde aceituna, y de olor de mercaptan: el agua retiene en disolucion otra combinacion sulfurada.

El ácido yodídrico se descompone en presencia de una disolucion de quinona, se separa el yodo y se obtiene hidroquinona incolora.

La composicion de la quinona se espresa por la fórmula:

$$C^{12}H^{4}O^{4}.$$

HIDROQUINONA.

§ 1193. Este compuesto forma el producto principal de la destilacion seca del ácido quínico. Tambien se obtiene, como antes hemos dicho, por la accion de los cuerpos reductores sobre la quinona. Su formacion por la destilacion del ácido quínico, puede espresarse por la ecuacion:

$$C^{28}H^{22}O^{22}=C^{12}H^{6}O^{4}+C^{14}H^{6}O^{4}+2CO^{2}+10HO.$$

El fenol y la bencina son productos secundarios que resultan de la descomposicion ulterior del hidruro de salicilo y del ácido benzóico.

Cuando está pura, la hidroquinona cristaliza en prismas exagonales de caras terminales oblícuas, incoloros, muy solubles en agua, alcool y éter. Es inodora y tiene sabor dulzaino. Es muy fusible y cristaliza por enfriamiento en láminas brillantes parecidas al ácido benzóico.

La hidroquinona se conduce de un modo muy notable con las sustancias que abandonan oxígeno. Mezclando su disolucion con sesquicloruro de hierro, toma un color rojo pardo, llenándose bien pronto de hermosas agujas verdes con lustre metálico. El cloro, el ácido azótico, el ácido hipocloroso, se conducen de un modo análogo. Los cristales verdes son una combinacion definida de quinona y de hidroquinona en proporciones definidas, cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{24}H^{10}O^{8}=C^{12}H^{4}O^{4},C^{12}H^{6}O^{4}.$$

Es uno de los mas hermosos compuestos de la química orgánica, pues forma cristales verdes, delgados y largos, cuyo brillo solo puede compararse al de las plumas del colibri ó de los elitros de algunos coleópteros.

La composicion de la hidroquinona puede espresarse por medio de la fórmula:

$$C^{12}H^{6}O^{6}.$$

ACIDO TÁNICO Ó TANINO.

§ 1194. Con este nombre se designan sustancias astringentes muy diversas que tienen la propiedad de precipitar la gelatina y formar con la piel animal una combinacion imputrescible. Estos productos además producen en las sales de sesquióxido de hierro, precipitados azulado-negruzcos que se emplean para teñir de negro y para la fabricacion de la tinta. Principalmente se encuentran estos productos en la nuez de agallas, el café, el catecú, las quinas, la corteza de encina, de abeto, de peral, de manzano, en el madroño, la tormentila, etc.: no nos ocuparemos aqui mas que del tanino estraido de la nuez de agallas, y para distinguirle de otras variedades le designaremos con el nombre de *ácido galotánico.*

No describiremos ahora los diversos métodos empleados para la preparacion del ácido galotánico, contentándonos con dar á conocer el procedimiento muy sencillo descrito por M. Pelouze y que se conoce con el nombre de *método de desalojamiento.* El aparato ideado por M. Robiquet se compone de una alargadera de vidrio, provista de un tapon en su parte superior y descansando en una redoma por la inferior. En esta alargadera se pone nuez de agalla reducida á polvo grueso y para que no corra por el tubo del embudo, se pone un tapon de algodon. Sobre las agallas se echa éter saturado de agua, esta última disuelve el tanino, mientras que el éter, que tiene una tension bastante considerable á la temperatura ordinaria, comprime este líquido y acelera la filtracion. El éter y la disolucion siruposa de tanino caen gota á gota en la redoma y se separan bien pronto en dos capas distintas: una muy fluida y etérea ocupa la parte superior; otra pesada, viscosa y de color pardo, que es una disolucion saturada de tanino, el fondo de la vasija. Se evapora esta última en el vacío ó en una estufa y entonces se obtiene un residuo esponjoso, muy brillante, amorfo, que tiene un tinte lijeramente amarillento: es tanino perfectamente puro, cuyo sabor marcadamente astringente, no tiene nada de amargo: 100 partes de agallas dan por este método hasta 40 por 100 de tanino.

Cuando está puro el ácido tánico de la nuez de agalla, se presenta en forma de una materia amorfa, incolora, brillante y sin olor. Es muy soluble en agua y en alcool; su solucion enrojece el tornasol.

La disolucion de ácido galotánico se conserva sin alteracion resguardada del aire. En contacto de este fluido, se colorea prontamente.

Calentado en baño de aceite á la temperatura de 215°, este compuesto se trasforma en ácido carbónico y en un producto cristalizado en largas agujas blancas, que se designa con el nombre de *ácido pirogálico*, y se obtiene un resíduo pardo intenso.

El ácido galotánico forma en las sales de peróxido de hierro un precipitado azul negruzco que se emplea en la composicion de la tinta y que sirve de

base para el tinte negro. Echado en una disolucion de albúmina ó de cola animal, produce un abundante precipitado en copos; y por esta razon se emplea para clarificar algunos líquidos. Si se pone en dijestion una piel animal en una disolucion de tanino, absorve rápidamente este ácido, formando con él una combinacion imputrescible. Este producto, por lo tanto, es el que sirve para el curtido de las pieles.

Segun Berzelius, los ácidos minerales enérgicos forman con el ácido tánico, combinaciones muy solubles en agua.

El ácido sulfúrico concentrado disuelve en frio el ácido galotánico, tomando un color amarillo. Si se calienta el líquido, toma primero color de púrpura y despues negro, desprendiendo ácido sulfuroso. El ácido sulfúrico diluido en agua le convierte, por ebulicion, en ácido gálico y glucosa: reaccion que se esplica por medio de la ecuacion:

$$\underbrace{C^{54}H^{22}O^{34}}_{\text{Ac. galotánico.}}+8HO=\underbrace{3C^{14}H^{6}O^{10}}_{\text{Ac. gálico.}}+\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucosa.}}$$

La composicion del ácido tánico se esplica por la fórmula.

$$C^{54}H^{22}O^{34}.$$

§ 1195. Se encuentra en el palo amarillo un ácido análogo al tanino y homólogo además con este último, cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{60}H^{28}O^{34}.$$

Este último se fracciona bajo la influencia del ácido sulfúrico diluido é hirviendo en un nuevo ácido y en glucosa como el tanino. La reaccion se esplica fácilmente por la ecuacion:

$$\underbrace{C^{60}H^{28}O^{34}}_{\text{Ac. moritánico.}},8HO=\underbrace{3(C^{16}H^{8}O^{10})}_{\text{Ac. morínico.}}+\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucosa.}}.$$

ACIDO GÁLICO.

§ 1196. Este compuesto se prepara por medio del tanino ó de la nuez de agalla. De esta última se saca dejando su infusion en fermentacion á una temperatura de 20 á 30°. Si se prolonga la esperiencia por muchos meses, el tanino desaparece completamente y se vé cubrirse la materia de cristalitos blanquecinos de ácido gálico. Para separarlos se deja secar la materia, despues se trata con alcool hirviendo, que no disuelve mas que el ácido gálico y que le abandona por enfriamiento. Reemplazando las agallas por un estracto de ellas, la trasformacion se verifica del mismo modo, aunque con mas lentitud. Parece, segun esto, que existe en las agallas un fermento particular capaz de producir esta trasformacion del tanino. La accion de los ácidos sulfúrico y clorídrico sobre el tanino, permite obtener con mucha prontitud grandes cantidades de ácido gálico. Poniendo, en efecto, tanino en ácido sulfúrico medianamente diluido é hirviendo en toda la cantidad que pueda disolver, se depositan bien pronto por enfriamiento cristales de acido gálico de color. Despues de haberle privado de ácido sulfúrico por medio de varias cristalizaciones, se disuelve en agua hirviendo y despues se precipita la disolucion con acetato de plomo. Se lava el precipitado, se pone en suspension en agua hirviendo, por la que se hace pasar un esceso de ácido sulfídrico. Cuando se ha precipitado todo el plomo, se echa el líquido sobre un filtro y el ácido gálico se separa por enfriamiento en forma de cristales incoloros.

El ácido gálico perfectamente puro cristaliza en largas agujas ó en prismas romboidales oblícuos. Estos cristales son inodoros, tienen un sabor astringente y débilmente ácido: se disuelven en 100 partes de agua fria y solo en 3 de agua hirviendo.

Calentado entre 210 y 215°, el ácido gálico se fracciona en ácido carbónico y ácido pirogálico, como lo espresa la ecuacion:

$$C^{14}H^{6}O^{10}=2CO^{2}+C^{12}H^{6}O^{6}.$$

Elevando bruscamente la temperatura á 250°, el ácido gálico deja desprender ácido carbónico y agua, mientras que queda una materia negra de aspecto carbonoso dotada de propiedades ácidas, á que se dá el nombre de *ácido metagálico*.

Resguardada del contacto del aire, la disolucion de ácido gálico se conserva sin alteracion. Bajo la influencia del oxígeno se altera y se tiñe rápidamente de color pardo. Esta alteracion se hace mas rápida todavía, cuando se hace intervenir una sustancia alcalina.

Calentado suavemente con ácido sulfúrico concentrado, el ácido gálico pierde los elementos de 2 eq. de agua, y dá un ácido particular que se designa con el nombre de *ácido rufingálico*.

Esta trasformacion se espresa por medio de la ecuacion:

$$C^{14}H^{6}O^{10}=C^{14}H^{4}O^{8}+2HO.$$

Este ácido forma granos cristalinos de color pardo de quermes, casi insolubles en agua.

La composicion del ácido gálico se éspresa por la fórmula.

$$C^{14}H^{6}O^{10}.$$

Es un ácido tribásico.

ACIDO PIROGALICO.

§ 1197. Esta sustancia, observada por primera vez por Scheele, se obtiene destilando el ácido gálico en baño de aceite á una temperatura que no debe pasar de 220 grados. El ácido pirogálico se sublima entonces en cristales en el cuello de la retorta.

Puede obtenerse este producto con mas economía, sometiendo á la destilacion el estracto de agallas, ó mejor calentando este último en un barreño en baño de arena, como se hace para la preparacion del ácido benzóico por medio de la resina de benjuí.

Cuando está puro, el ácido pirogálico se presenta en forma de láminas prolongadas, de color blanco brillante, muy solubles en agua, menos solubles en alcool y éter.

Entra en fusion á los 115° y en ebulicion á los 210. A 250 grados se fracciona en agua y en ácido metagálico. Cuando está seco, el ácido pirogálico, no se altera en contacto del aire, por el contrario, su disolucion se descompone prontamente. Esta trasformacion es, sobre todo, muy rápida en presencia de los álcalis, por cuya razon M. Liebig ha propuesto el ácido pirogálico para hacer la análisis del aire. Parece que en estas circunstancias se forman carbonato y acetato.

Echando una disolucion de ácido pirogálico gota á gota en una lechada de cal, el líquido toma bien pronto un hermoso color rojo que pasa rápidamente al pardo intenso. Esta reaccion marcada y enteramente característica permite descubrir vestigios de ácido pirogálico.

Echando una disolucion de una sal de protóxido de hierro en otra de ácido pirogálico, se produce un color intenso de índigo sin que se separe el menor precipitado. Si la sal de protóxido contiene vestigios de sal de sesquióxido, el líquido se tiñe de color verde intenso.

La composicion del ácido pirogálico se espresa por la fórmula:

$$C^{12}H^{6}O^{6}.$$

§ 1198. Existen en el reino vejetal una multitud de productos análogos á los de que acabamos de hacer la historia; pero cuyo estudio enteramente basado en el de estos compuestos, nos llevaría muy lejos sin provecho ninguno.

LECCION QUINCUAGÉSIMA-SESTA.

ALCALIS ORGÁNICOS.

Propiedades generales de los álcalis orgánicos naturales.—Alcalis fijos y volátiles.—Exámen de los diversos métodos de estraccion de estos productos.—Alcalis del ópio.—Morfina.—Narcotina.—Alcalis de las quinas.—Quinina y cinconina.—Alcalis de los strychnos.—Brucina y estricnina.—Alcalis de las solaneas.—Nicotina.—Alcalis de las umbelíferas.—Conina.—Alcalis artificiales.—Relaciones que existen entre estos diversos compuestos y el amoniaco.—Diversos métodos de produccion de estos compuestos.—Métodos de Fritsche, de Zinin, de Fewnes, de Wurtz y de Hofmann.—Exámen de algunos álcalis artificiales.—Anilina.—Picolina.—Toluidina.—Xilidina.—Cumidina.—Etilamina.—Dietilamina.—Trietilamina.—Alcalis derivados del óxido de amonio y que en sus caractéres se asemejan á la potasa y la sosa.—Oxidos de tetrametilamonio y de tetratilamonio.—Bases análogas á las anteriores en las que el azoe está reemplazado por fósforo, arsénico y antimonio.—Trifosfometilina y trifosfetilina.—Tetrafosfetilio y tetrafosfometilio.—Arsentrimetilo, arsentrietilio y arsenetilo.—Estibetilo y estibetilio.

ALCALIS ORGÁNICOS.

§ 1199. Con este nombre designaremos productos sacados del reino orgánico ó fabricados artificialmente por medio de procedimientos que daré á conocer en esta leccion y que se conducen con los ácidos orgánicos ó minerales como verdaderas bases salificables.

Por mucho tiempo los químicos habian creido que los diferentes séres organizados no podian dar mas que compuestos ácidos ó néutros, hasta que en 1803 Desrone sacó del ópio una sustancia dotada de caractéres alcalinos. Al año siguiente Sertuerner y Seguin sacaron simultáneamente, tambien del ópio, una sustancia en que reconocieron propiedades alcalinas; pero como en esta época habia la persuasion de que los vejetales y los animales eran incapaces de elaborar productos de naturaleza básica, se creyó que la alcalinidad del producto descubierto por los químicos, cuyos nombres acabamos de mencionar, era debida á la presencia de una gran cantidad de amoniaco, y aun ellos mismos participaron de esta conviccion. No obstante, doce años despues Sertuerner volvió á repetir sus antiguas análisis del ópio y llegó á aislar de este producto una sustancia en que reconoció caractéres verdaderamente básicos y cuya alcalinidad no podia atribuirse á las sustancias empleadas en su preparacion.

Como la materia empleada por Sertuerner tenia propiedades tóxicas muy enérgicas, se buscó la existencia de compuestos semejantes en todos los vejetales que tenian propiedades venenosas, y preciso es confesar que en la mayor

parte de casos se llegó á estraer de ellos compuestos perfectamente definidos con caractéres alcalinos. Entre los químicos á quienes se debe el descubrimiento de estos compuestos básicos naturales, deben citarse en primer término, MM. Pelletier y Caventon, que enriquecieron la terapéutica con la quinina. Desde esta época se ha sacado del reino orgánico un gran número de productos alcalinos y además se ha conseguido por métodos artificiales crear un número mucho mas considerable de ellos.

§ 1200. Todos los álcalis orgánicos obran de una manera enérgica sobre la economía animal. La mayor parte de ellos son venenos violentos, pero administrados en pequeñas dósis pueden producir efectos verdaderamente heróicos, de que la terapéutica ha sabido sacar escelente partido.

Estos álcalis orgánicos se conducen como la potasa ó la sosa respecto de los reactivos de color; por su modo de ser se asemejan considerablemente al amoniaco. Saturan perfectamente los ácidos mas poderosos por simple mezcla, y producen sales que obedecen á las leyes generales que hemos espuesto respecto de las sales formadas por los óxidos metálicos.

Los álcalis vejetales son líquidos ó sólidos, no se conocen gaseosos.

La mayor parte son fijos, pero hay algunos que se volatilizan enteramente sin esperimentar alteracion.

Los que son sólidos pueden cristalizar en formas muy bien marcadas cuando se los coloca en condiciones convenientes.

No se alteran al aire á la temperatura ordinaria, aunque sea seca ó húmeda.

El cloro, el bromo y el yodo los modifican.

El agua disuelve algunas de estas materias; otras, por el contrario, no las disuelve sensiblemente.

El alcool los disuelve, sobre todo, en caliente y los abandona por enfriamiento ó mejor por evaporacion espontánea, en forma de cristales bien determinados.

En cuanto á la tendencia para unirse con los ácidos, deben colocarse despues de los álcalis, la magnesia y el amoniaco.

Los sulfatos, azoatos, cloridratos y acetatos de estas bases, son generalmente solubles; los tartratos, oxalatos y galatos, son por lo general insolubles.

§ 1201. Pueden dividirse las bases orgánicas naturales en tres clases bien distintas.

La primera comprenderá las bases fijas poco solubles en agua y solubles en alcool.

En la segunda colocaremos las que fijas, como las anteriores, son enteramente solubles en agua y en alcool.

Por último, en la tercera deben incluirse las bases volátiles que son notables, porque la mayor parte de ellas están desprovistas de oxígeno.

Las bases de la primera clase están en general formando combinaciones salinas, tales como la quinina que se halla combinada en la quina con el ácido químico; y la morfina que está en el ópio unida con el ácido mecónico. Tratando la porcion del vejetal que contiene la combinacion, con ácido clorídrico diluido é hirviendo, despues de haberle reducido préviamente á polvo fino, se disuelve el álcali vejetal. Echando amoniaco ó una lechada de cal en el líquido que retiene el cloridrato en disolucion, se echa fuera la base orgánica que se precipita arrastrando consigo algunas sustancias térreas, asi como tambien materias colorantes. Volviendo á tratar el depósito con ácido sulfúrico ó clorídrico diluidos, se separa una materia resinosa, asi como tambien la mayor parte de la materia colorante. Evaporando la disolucion, deja depositar cristales que se purifican comprimiéndolos entre papeles de estraza y por medio de nuevas cristalizaciones. Una vez obtenida la sal incolora y perfectamente cristalizada, se re-

disuelve en agua, despues se descompone la disolucion con un ligero esceso de amoniaco: la bàse se precipita entonces, se echa sobre un filtro, se lava con agua destilada y finalmente se disuelve en alcool concentrado que la abandona en forma de cristales.

No existe método general para aislar las bases de la segunda clase; generalmente se procura hacerlas entrar en combinaciones insolubles ó que cristalicen con facilidad. Si se ha unido la base con el ácido sulfúrico, se descompone la sal por el agua de barita; si se ha combinado con el ácido clorídrico, se hace intervenir el óxido de plata: y si se ha trasformado en oxalato, se añade una cantidad conveniente de cal. En todo caso se forma una combinacion insoluble en agua, mientras que la base que se halla en libertad, queda disuelta en este líquido y puede separarse por evaporacion.

Las bases de la tercera clase pueden obtenerse fácilmente destilando el vejetal ó los órganos del vejetal que las contienen con agua débilmente alcalina. Para comprenderlo mejor, supongámos que se trate de estraer el principio alcalino del tabaco, que se designa con el nombre de *nicotina*. Esta sustancia no existe en estado libre en el tabaco, se halla unida con el ácido málico, con el cual forma una combinacion soluble. Se cortan las hojas de este vejetal y se hace con ellas una infusion en agua hirviendo que se reduce despues á la consistencia de estracto; quedará fuertemente cargada de malato de nicotina: si se introduce esta materia siruposa en una retorta de vidrio, se añade una lejía alcalina concentrada y despues se destila la mezcla, se condensará en el recipiente un líquido acuoso, muy fuertemente cargado de nicotina. Sometiendo este producto á una nueva destilacion, é introduciendo en medio del líquido la bola de un termómetro, se verá que la temperatura se eleva gradualmente hasta 250°. Cambiando de recipiente desde que se ha llegado á este término, se recoje un líquido incoloro, de olor enteramente particular, que tiene propiedades alcalinas muy marcadas y que constituye la nicotina perfectamente pura. Igualmente puede obtenerse esta nicotina introduciendo en un frasco la infusion de hojas de tabaco reducida á la consistencia siruposa con pedazos de hidrato de potasa y con éter. Agitando fuertemente la mezcla repetidas veces, la potasa descompone la sal nicotica, deja en libertad la nicotina que hallándose en presencia del éter se disuelve en él con preferencia al agua. Decantando la disolucion etérea y destilándola en baño de maria, el resíduo representará nicotina lijeramente hidratada que se purificará destilándola de nuevo.

No examinaremos particularmente mas que un corto número de álcalis naturales y solo para dar una idea de la marcha de estos compuestos sobre cuya constitucion no tenemos aun mas que nociones imperfectas; mientras que llamarémos toda la atencion sobre los álcalis artificiales, cuya naturaleza bien conocida nos promete gran luz sobre la constitucion de los alcaloides naturales.

ÁLCALIS DEL ÓPIO.

§ 1202. Existe en el ópio un gran número de bases orgánicas combinadas, ya con el ácido mecónico, ya con ciertos ácidos minerales. La composicion de estos diferentes álcalis, se representa por las fórmulas siguientes:

Morfina.	$C^{34}H^{19}AzO,^{6}$
Codeina.	$C^{36}H^{21}AzO,^{6}$
Tebaina.	$C^{38}H^{21}AzO,^{6}$
Papaverina.	$C^{40}H^{21}AzO,^{8}$
Narcotina.	$C^{46}H^{25}AzO,^{14}$
Narceina.	$C^{46}H^{29}AzO,^{18}$

No examinaremos aqui mas que sucintamente la morfina y la narcotina.

MORFINA.

§ 1203. Se han propuesto muchos procedimientos para la estraccion de la morfina. Su descripcion nos llevaria demasiado lejos y saldria fuera de los límites de este curso; nos contentaremos, por lo tanto, con dar á conocer las principales propiedades de esta sustancia.

La morfina cristaliza en prismas incoloros, trasparentes, pertenecientes al sistema rómbico. Es inodora y tiene un sabor amargo muy persistente.

Apenas es soluble en agua fria: 500 partes de agua hirviendo disuelven 1 de morfina y la abandonan casi enteramente en estado cristalino por enfriamiento. El alcool la disuelve en mayor proporcion, sobre todo en caliente. El éter y los aceites esenciales no disuelven mas que vestigios, lo que permite separarla de la narcotina.

Los cristales de morfina se funden por el calor, desprenden 2 equivalentes de agua de cristalizacion, y se cuajan por enfriamiento en una masa radiada. Con un calor mas fuerte se carbonizan.

El ácido yódico, aunque sea en disolucion muy diluida, se reduce por medio de la morfina: resulta un color pardo ó amarillo, á consecuencia de la separacion del yodo. El nitrato de plata y el cloruro de oro, se reducen fácilmente por esta base.

Las sales de peróxido de hierro esperimentan, por parte de la morfina, una reduccion enteramente característica y toman un color azul intenso.

El ácido azótico concentrado tiñe la morfina de color rojo naranjado, cuyo tinte pasa gradualmente al rojo. El producto que se obtiene en esta reaccion tiene propiedades ácidas y produce un álcali volátil cuando se destila con la potasa.

Calentada con un esceso de hidrato de potasa sólido á la temperatura de 200°, la morfina deja desprender tambien un líquido alcalino que contiene metilamina.

La morfina se une con todos los ácidos y forma con la mayor parte de ellos productos perfectamente cristalizados.

La composicion de la morfina se espresa por la fórmula:

$$C^{34}H^{19}AzO^{6}.$$

NARCOTINA.

§ 1204. La narcotina cristaliza en prismas rectos de base rombal ó en agujas aplastadas, incoloras y brillantes: es insoluble en agua fria, y muy poco soluble en la misma hirviendo, como tambien en alcool y éter que la disuelven, sin embargo, en cantidad mucho más considerable que la morfina.

La narcotina se funde á 170°. Dejándola enfriar lentamente cristaliza; si el enfriamiento es brusco, dá una masa amorfa. A 220° se hincha, desprende amoniaco y deja un resíduo ácido. Calentada á los 200° con agua en un tubo cerrado á la lámpara, se disuelve dando un líquido amarillo rojizo, de sabor fuertemente amargo. El ácido azótico diluido disuelve la narcotina en frio, sin descomponerla; elevando el líquido á la temperatura de 50°, la narcotina se descompone completamente, se precipitan copos cristalinos de una sustancia particular, mientras que el líquido retiene en disolucion un gran número de sustancias bien definidas. Si se reemplaza el ácido diluido por ácido concentrado, la reaccion es violenta aun en frio, se desprenden abundantes vapores rutilantes, asi como tambien nitrato de metilo, y se obtiene además por resíduo una materia resinóidea de color rojizo.

La potasa en disolucion diluida no ejerce accion alguna sobre la narcotina, aun á la temperatura de la ebulicion: en disolucion concentrada la trasforma en

un ácido que se designa con el nombre de *ácido narcótico* y que no parece que se diferencia de la narcotina mas que en los elementos del agua.

Calentando la narcotina á 220° con hidrato de potasa sólido, se descompone y produce un líquido dotado de propiedades alcalinas muy pronunciadas, que contiene amoniaco, metilamina, etilamina ó propilamina, segun la composicion de la narcotina empleada. En efecto, se ha demostrado en el ópio la existencia de cuatro narcotinas diferentes, cuyas composiciones se espresan por las fórmulas:

$$C^{42}H^{21}NO^{14}$$
$$C^{44}H^{23}NO^{14}$$
$$C^{46}H^{25}NO^{14}$$
$$C^{48}H^{27}NO^{14}$$

La primera dá amoniaco y las demás los diferentes homólogos de esta sustancia.

La narcotina sometida á diversas influencias oxidantes, se trasforma en un ácido que MM. Wohler y Liebig han designado con el nombre de *ácido opiánico* y una base á que han dado el nombre de *cotarnina.*

Esta reaccion se espresa por medio de la ecuacion:

$$\underbrace{C^{45}H^{21}AzO^{14}}_{\text{Narcotina.}}+4O=\underbrace{C^{26}H^{13}AzO^{6}}_{\text{Cotarnina.}}+\underbrace{C^{20}H^{10}O^{10}}_{\text{Ac. opiánico.}}+2HO.$$

Además se desprende algunas veces ácido carbónico que parece provenir de una reaccion secundaria. Este ácido opiánico, que cristaliza con la mayor facilidad, se trasforma bajo la influencia del ácido sulfuroso en un producto designado con el nombre de *ácido opianosulfuroso*, cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{20}H^{8}O^{8}S^{2}O^{4}$$

que no difiere del ácido opiánico mas que en que 2 eq. de agua se hallan reemplazados por 2 de ácido sulfuroso.

Reemplazando el ácido sulfuroso por ácido sulfídrico, no se produce nada en frio, pero elevando el líquido á 70°, se enturbia fuertemente y deja depositar un producto que presenta el aspecto del azufre precipitado y que se disuelve bien en alcool. Abandonada la disolucion á la evaporacion espontánea, deja depositar prismas delgados de color amarillo que tienen propiedades ácidas, que se designan con el nombre de *ácido sulfopiánico* y cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{20}H^{10}S^{2}O^{8}$$

La narcotina por su contacto con los reactivos, dá otros productos de derivacion que no examinaremos aqui por los reducidos límites de estas lecciones.

La narcotina, asi como la morfina, constituyen dos productos escesivamente venenosos: esta última forma, lo mismo que la morfina, sales que cristalizan con la mayor facilidad.

ALCALIS DE LAS QUINAS.

§ 1205. Las quinas dan muchos productos alcalinos, á saber: la *cinconina* y sus isoméricas, cuya composicion se halla representada por la fórmula:

$$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{2};$$

la *quinina* y sus isoméricas, cuya composicion se espresa por:

$$C^{40}H^{24}AzO^{4};$$

por último, la *aricina* ó *cincovatina* cuya composicion es:

$$C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8}.$$

Estos diferentes álcalis existen en las quinas en combinacion con el ácido quínico y el ácido quinotánico. La cinconina está contenida particularmente en las

quinas grises; la quinina existe principalmente en las quinas amarillas: por último, las quinas rojas parecen contener estas dos bases en proporciones iguales poco más ó menos.

La quinina y la cinconina difieren entre sí bajo muchos puntos de vista; especialmente por la cristalizacion y por su modo de conducirse con el éter, puesto que este líquido disuelve la quinina en gran proporcion, mientras que no disuelve sensiblemente la cinconina. Por último, el color verde que presenta la quinina bajo la influencia del amoniaco y del agua clorada, separa muy claramente esta base de la cinconina.

Hay una reaccion que presentan todas las bases de este grupo, y es la de fraccionarse bajo la influencia del hidrato de potasa sólido y del calor en un líquido oleoso alcalino, designado por M. Gerhardt, á quien se debe su descubrimiento, con el nombre de *quinoleina* y que se ha encontrado despues en los productos de la destilacion de la brea de la ulla.

Los álcalis de las quinas, forman con los ácidos sales generalmente cristalizables y bien definidas.

ÁLCALIS DE LOS STRICHNOS.

§ 1206. En diferentes especies de los strichnos, tales como la nuez vómica, la falsa angostura, el leño colubrino, el upas-tieute, las habas de San Ignacio, etc., se han descubierto dos álcalis que parece que existen en ellos en combinacion con un ácido particular que se designa con el nombre de *ácido igasúrico*. Estas dos bases llamadas *estricnina* y *brucina* se representan por las fórmulas siguientes:

Estricnina . . . . . . $C^{42}H^{22}Az^2O,^4$
Brucina. . . . . $C^{46}H^{26}AzO,^8$

Se distinguen fácilmente una de otra por las dos reacciones siguientes: la brucina se tiñe fuertemente de color rojo de sangre, añadiéndole ácido nítrico, mientras que la estricnina no toma color. El agua clorada precipita en blanco las soluciones de estricnina sin darlas color, mientras que tiñe fuertemente las disoluciones de brucina.

Destilada con hidrato de potasa, la estricnina desprende quinoleina.

La brucina tratada con ácido nítrico concentrado es vivamente atacada aun en frio: se produce un compuesto nitrado de color rojo intenso, mientras que se desprende nitrito de metilo.

Destilada con una mezcla de ácido sulfúrico diluido y de peróxido de manganeso, la brucina desprende vapores inflamables, ácido fórmico y un líquido aromático que arde con una llama de color azul bajo, y parece ser espíritu de madera. La estricnina no produce semejante efecto.

La accion tóxica de la brucina es menos pronta y menos enérgica que la de la estricnina.

ALCALIS DE LAS SOLANEAS.

NICOTINA.

§ 1207. No examinaremos aqui mas que uno solo, pero con algunos detalles en razon de su importancia: la nicotina: no insistiremos sobre su método de preparacion que hemos descrito antes con suficiente estension, § 1201; indicaremos solamente aqui, en forma de cuadro, segun el trabajo importante de M. Schlœsing, las proporciones de nicotina contenidas en los diferentes tabacos de Francia y de América.

Nombres de los tabacos.	Nicotina en 100 partes de tabaco seco.
Lot.	7,96
Lot y Garonne.	7,34
Norte	6,58
Ille et Vilaine.	6,29
Pas de Calais.	4,94
Alsacia.	3,21
Virginia.	6,87
Kentucky.	6,09
Maryland.	2,29
Habano. . . . . . . menos de	2,0

Resulta de la inspeccion de los números contenidos en este cuadro que los tabacos compactos empleados en la fabricacion del polvo, tales como el Lot, el Lot y Garonne y el de Virginia, son los que contienen mas nicotina, mientras que los tabacos lijeros, tales como el de Maryland, que se emplean como tabacos de fumar, contienen comparativamente una proporcion mucho menor de esta sustancia. A la presencia de la nicotina debe el tabaco en polvo su fuerza y su vigor á las sales amoniacales.

§ 1208. Cuando está pura y en el momento en que acaba de prepararse, la nicotina es un líquido incoloro que se conserva asi en tubos tapados, pero que en contacto del aire toma bien pronto un tinte ambarino que acaba por ser pardo intenso. Su olor es acre y su sabor urente: sus vapores son tan irritantes que apenas se puede respirar en una pieza en que se hayan evaporado algunas gotas. Su densidad es 1,024; la de su vapor es 5,607. Es una sustancia escesivamente venenosa que solo puede compararse bajo este punto de vista con el ácido cianídrico.

Es muy soluble en agua fria, la solucion se enturbia cuando se hierve. Se disuelve muy bien en alcool, éter y los aceites grasos. Es muy higrométrica; hierve á 250° alterándose lijeramente. Su vapor arde con llama blanca, fuliginosa como los aceites esenciales.

La nicotina disuelve en caliente el azufre pero no el fósforo.

La solucion acuosa de nicotina es fuertemente alcalina, precipita en blanco el sublimado corrosivo, el acetato de plomo, el protocloruro y el bicloruro de estaño y las sales de cinc.

Con el sulfato de manganeso dá igualmente un precipitado blanco que no tarda en pardear en contacto del aire; precipita de color amarillo de canario el bicloruro de mercurio, y de azul el acetato de cobre. Este último precipitado se disuelve en un esceso de nicotina, formando un líquido azul análogo al que produce el amoniaco.

La nicotina determina en la solucion de cloruro de oro un precipitado amarillo rojizo muy soluble en un esceso de reactivo.

Una infusion de tanino precipita abundantemente esta base de color blanco.

Los ácidos se combinan directamente con la nicotina con desprendimiento de calor. Estas sales son generalmente delicuescentes, y por consiguiente cristalizan con dificultad. El cloro, el bromo y el yodo le atacan enérgicamente, dando orígen á productos cristalizables, cuya composicion no es conocida.

La composicion de la nicotina se representa por la fórmula:

$$C^{20}H^{14}Az^{2}=4 \text{ vol. vap.}$$

ÁLCALIS DE LAS UMBELÍFERAS.

CONINA.

§ 1209. No examinaremos tampoco mas que uno de estos álcalis, el que se

encuentra en la cicuta (*conium maculatum*): se halla en todas las partes del vejetal, pero más particularmente en los frutos antes de su completa madurez.

La conina se obtiene destilando con una solucion de potasa los frutos de cicuta préviamente despachurrados, hasta que no se desprendan mas vapores alcalinos. El producto de la destilacion contiene además de la conina un aceite neutro y amoniaco. Se satura el producto de la condensacion con ácido sulfúrico diluido, se separa el aceite néutro, se evapora hasta sequedad á un calor suave, y se vuelve á tratar el resíduo con alcool frio, que no disuelve mas que el sulfato de conina; por último, se descompone esta sal por la potasa que deja la conina en libertad. Se purifica esta última, ya destilándola, ya tratándola con éter: esta materia se altera rápidamente y no puede conservarse mas que en tubos ó frascos perfectamente tapados.

La conina es un líquido incoloro, de aspecto oleoginoso, más ligero que el agua, su densidad es 0,89. Su olor penetrante es muy desagradable, hierve hácia los 170°, se altera rápidamente por su esposicion al aire, produciendo una sustancia resinosa y ácido butírico.

Del mismo modo que la nicotina, se disuelve en mayor proporcion en el agua fria que en la caliente: el alcool, el éter, los aceites grasos y volátiles la disuelven en todas proporciones.

Se combina con los ácidos y forma sales que cristalizan con mucha dificultad. Estas últimas se alteran prontamente cuando están espuestas al aire, lo mismo que la base libre. El gas clorídrico seco comunica á la conina un color purpúreo que pasa gradualmente al de índigo intenso.

Bajo la influencia de los cuerpos oxidantes, tales como el ácido azótico, ó bien una mezcla de ácido sulfúrico y de bicromato de potasa, la conina es atacada muy enérgicamente, produciéndose en todas estas reacciones cierta cantidad de ácido butírico.

La composicion de la conina se espresa por la fórmula:

$$C^{16}H^{15}Az = 4 \text{ vol. vap.}$$

---

§ 1210. Si se comparan con el amoniaco los álcalis volátiles naturales de composicion ternaria, tales como la conina y la nicotina, llaman fuertemente la atencion las considerables analogías que presentan estas sustancias; desde luego se comprende que sustituyendo al hidrógeno del amoniaco ciertos grupos compuestos, se puede producir un número inmenso de combinaciones de naturaleza análoga; así lo han demostrado del modo mas incontestable las notables esperiencias de M. Hoffmann, como tendremos ocasion de demostrarlo brevemente; pero procedamos por órden cronológico respecto á la produccion artificial de los álcalis orgánicos.

La primera sustancia producida artificialmente, una de las que fijarán más particularmente nuestra atencion, porque puede considerarse como un verdadero tipo, es la anilina obtenida por M. Fritsche, sometiendo á la destilacion seca una mezcla de hidrato de potasa sólido y de índigo. A este descubrimiento siguió bien pronto el de la quinoleina, obtenida por M. Gerhardt, destilando del mismo modo con la potasa cáustica la quinina, la cinconina y la estricnina y que M. Hoffmann halló despues en el número de las bases existentes en los productos de la destilacion de la brea de la ulla. La destilacion de la piperina me ha producido del mismo modo, una base dotada de propiedades alcalinas muy marcadas, pero que no puede referirse por su composicion á la materia primitiva.

La produccion de los álcalis artificiales obtenidos por la accion recíproca de la potasa y de ciertos productos azoados, si bien demuestran que se pueden

obtener por procedimientos artificiales, compuestos análogos á los que los vejetales son susceptibles de elaborar bajo la influencia de la fuerza vital, no permitia, sin embargo, darnos cuenta de estos fenómenos hasta que las esperiencias de Laurent y Zinin vinieron á dilucidar la cuestion.

El primero observó que calentando en un tubo cerrado á la lámpara una mezcla de amoniaco y de hidrato de fenilo, estos dos cuerpos dan por su accion mútua agua, y además una sustancia básica que presenta la identidad mas completa con la anilina de Fritsche. La formacion de la anilina en una circunstancia análoga á la en que se producen las amidas, condujo á considerarla como correspondiente á esta clase de productos. En efecto, tendriamos:

$$\underbrace{C^{12}H^{5}O,HO}_{\text{Hidrato de fenilo.}}+AzH^{3}=\underbrace{C^{12}H^{5},AzH^{2}}_{\text{Anilina.}}+2HO.$$

El nuevo método de produccion de la anilina debido á Zinin, viene á confirmar plenamente este modo de ver. Tratando la bencina con ácido nítrico fumante se produce, como veremos bien pronto, un aceite pesado, de un fuerte olor de almendras amargas que se designa con el nombre de *nitrobencina* y que no se diferencia de ella mas que en que una molécula de vapor nitroso ha venido á ocupar el lugar de una molécula de hidrógeno y cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{12}H^{5}(AzO^{4}).$$

Haciendo obrar ácido sulfídrico ó mejor sulfidrato de amoniaco sobre una disolucion alcoólica de esta sustancia, se vé bien pronto formar un depósito abundante de azufre, el olor de la nitrobencina desaparece completamente y se obtiene una materia oleosa, volátil, soluble en los ácidos, con los que forma combinaciones cristalizables y que presenta la mas completa identidad con la anilina. La formacion de la anilina por este método, se esplica por la ecuacion:

$$C^{12}H^{5}(AzO^{4})+6SH=4HO+6S+C^{12}H^{5}AzH^{2}.$$

Este hecho no es particnlar á la nitrobencina, y M. Zinin ha hecho ver que por la accion del ácido sulfídrico sobre los diversos productos azoados que resultan de la sustitucion de un equivalente de vapor nitroso al hidrógeno de ciertos hidrocarburos, se dá orígen á verdaderas bases que presentan la mas completa analogía con el amoniaco.

En efecto, representando por:

$$C^{m}H^{n}$$

un carburo de hidrógeno cualquiera, y por consiguiente, por

$$C^{m}H^{n-1}(AzO^{4})$$

el producto nitroso que resulta de la accion del ácido azótico fumante, la formacion del álcali correspondiente, podrá espresarse por la ecuacion general siguiente:

$$C^{m}H^{n-1}(AzO^{4})+6SH=4HO+6S+C^{m}H^{n-1}AzH^{2}$$

§ 1211. Haciendo obrar una legia concentrada de potasa sobre ácido ciánico, este último se descompone produciendo carbonato de potasa y dejando desprender amoniaco puro, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$C^{2}HAzO^{2}+2(KO,HO)=2(CO^{2},KO)+AzH^{3}.$$

Reemplazando el ácido ciánico por los éteres correspondientes, cianato de metilo, de etilo y de amilo. M. Wurtz ha dado orígen á verdaderos amoniacos compuestos, cuyas analogías con el amoniaco son tan considerables, que mas de una vez han debido confundirse con él antes de este notable descubrimiento. La formacion de estos productos en las circunstancias que acabamos de indicar, puede espresarse claramente por medio de las ecuaciones siguientes:

$$\underbrace{C^{4}H^{3}AzO^{2}}_{\text{Cianato de metilo.}}+2(KO,HO)=2(CO,^{2}KO)+C^{2}AzH^{5}$$

$$\underbrace{C^6H^5AzO^2}_{\text{Cianato de etilo.}}+2(KO,HO)=2(CO^2,KO)+C^4AzH^7$$

$$\underbrace{C^{12}H^{11}AzO^2}_{\text{Cianato de amilo.}}+2(KO,HO)=2(CO^2,KO)+C^{10}AzH^{13}$$

M. Hoffmann llegó, casi en la misma época, á reproducir estas curiosas sustancias por otro medio que puso de realce su constitucion de un modo mas claro todavia. Este método consiste en hacer obrar en tubos cerrados á la lámpara y sumerjidos en baño de maría, mezclas de éteres bromídricos ó yodídricos, de diversos alcooles con disoluciones alcoólicas de amoniaco. La reaccion se verifica muy bien y con rapidez á 100° dando productos cristalizados que son combinaciones de ácido bromídrico ó yodídrico con la nueva sustancia alcalina formada.

La produccion de estos compuestos se esplica por medio de las ecuaciones:

$$\underbrace{C^2H^3Br}_{\text{Bromuro. de metilo.}}+AzH^3=\underbrace{BrH,C^2H^3,AzH^2}_{\text{Bromidrato de metiliaco.}}$$

$$\underbrace{C^4H^5Br}_{\text{Bromuro de etilo.}}+AzH^3=\underbrace{BrH,C^4H^5AzH^2}_{\text{Bromidrato de etiliaco.}}$$

§ 1212. Relativamente á los álcalis orgánicos se han formulado dos teorias de las que una, debida á Berzelius, consiste en considerar estos compuestos como combinaciones conjugadas de amoniaco con diferentes radicales que contienen carbono, hidrógeno, oxígeno y azoe, en que el carácter distintivo del amoniaco no ha sufrido mas que débiles modificaciones. En la otra hipótesis debida á Liebig no existe amoniaco en estos compuestos, pero se derivan de esta sustancia por la eliminacion de 1 eq. de hidrógeno del amoniaco en estado de agua; de ácido clorídrico ó de cualquiera otra combinacion, procedente de la accion de los óxidos ó de los cloruros electro-negativos sobre este amoniaco. Los hechos que acabamos de referir parecen dar preferencia á esta última hipótesis, al menos en lo que se refiere á los álcalis ternarios, naturales ó artificiales exentos de oxígeno.

M. Hoffmann ha ido mas lejos, haciendo ver que se pueden quitar sucesivamente al amoniaco los 3 eq. de hidrógeno que contiene, y reemplazarlos por agrupamientos binarios sin hacerle perder sus propiedades fundamentales. Por ejemplo, ha demostrado que se pueden introducir sucesivamente en el amoniaco 1, 2 ó 3 eq. de etilo, en vez de 1, 2 ó 3 de hidrógeno y producir compuestos que se confunden verdaderamente con el amoniaco por el conjunto de sus propiedades. Tambien se podria reemplazar sucesivamente cada equivalente de hidrógeno, por un grupo diferente, metilo, etilo y amilo. Tendríamos asi:

Amoniaco. . . . . $Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$

Bases amidogenadas... . . $Az\begin{cases}H\\H\\X\end{cases}$

Bases imidogenadas.. . . . . $Az\begin{cases}H\\X\\Y\end{cases}$

Bases nitrilas . . . . . . $Az. \begin{cases} X \\ Y \\ Z \end{cases}$

En cuanto á su constitucion, las bases orgánicas no volátiles, probablemente presentan diferencias considerables y puede que se llegue á demostrar que contienen amoniacos conjugados, en el sentido que les referia Berzelius.

§ 1213. Pueden formarse artificialmente álcalis orgánicos por medio de un método muy curioso que se debe á M. Fownes. Este consiste en hacer obrar una disolucion de potasa sobre compuestos que se designan con el nombre de *hidramidas*, y que resultan de la accion del amoniaco sobre ciertas aldehidas y especialmente sobre el hidruro de benzoilo y sus homólogos. Haciendo obrar, por ejemplo, amoniaco sobre los hidruros de benzoilo y de anisilo, como tambien sobre el furfurol, se obtienen los compuestos siguientes:

$$\underbrace{3(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Hidr. de benzoilo.}}+2AzH^3=6HO+\underbrace{C^{42}H^{18}Az^2}_{\text{Hidrobenzamida.}}$$

$$\underbrace{3(C^{16}H^8O^4)}_{\text{Hidr. de anisilo.}}+2AzH^2=6HO+\underbrace{C^{48}H^{24}AzO^6}_{\text{Anisidramida.}}$$

$$\underbrace{3(C^{10}H^4O^4)}_{\text{Furfurol.}}+2AzH^3=6HO+\underbrace{C^{30}H^{12}Az^2,O^6}_{\text{Furfuramida.}}$$

Estos tres productos, hidrobenzamida, anisidramida y furfuramida, que son completamente néutros, hervidos por algunos instantes con una disolucion de potasa, se trasforman por un simple cambio de isomeria en *amarina*, *anisidina* y *furfurina* que son bases cristalizables, susceptibles de formar sales definidas y perfectamente cristalizadas.

La accion directa del amoniaco sobre ciertos compuestos orgánicos dá tambien orígen á verdaderos álcalis por simple combinacion: tal es el caso del aceite de mostaza (*sulfocianuro de acrilo*) que segun la observacion de MM. Dumas y Pelouze, forma por su contacto con el amoniaco una hermosa sustancia cristalizada, la *tiosinamina*, que tiene propiedades básicas.

§ 1214. Despues de haber enumerado los diferentes métodos mediante los cuales se pueden producir compuestos básicos y de haber hecho comprender cómo por medio de esta misma generacion se puede dar cuenta de su verdadera naturaleza, vamos á describir las propiedades generales de algunos de estos compuestos en particular, escojiendo aquellos cuyas propiedades son mejor conocidas y que presentan mayor interés. Igualmente se hará ver que pueden derivarse del hidrógeno fosforado, del hidrógeno arseniado y del hidrógeno antimoniado, cuerpos análogos al amoniaco, compuestos que presentan las mas notables semejanzas con los derivados amoniacales y que no se diferencian de ellos mas que en que el azoe se halla reemplazado por el fósforo, el arsénico ó el antimonio.

ANILINA.

§ 1215. Este compuesto, como hemos hecho observar anteriormente, se produce en una multitud de circunstancias. Los dos métodos más cómodos para su preparacion consisten, uno en disolver índigo azul en una lejía concentrada de potasa hirviendo, en desecar la materia salina y en someterla á la destilacion seca. Se forma primero en esta reaccion ácido antranílico, que por una alteracion posterior se fracciona en anilina y ácido carbónico, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$\underbrace{C^{14}H^{7}AzO^{4}}_{\text{Ac. antranílico.}}=2CO_{2}+\underbrace{C^{12}H^{7}Az}_{\text{Anilina.}}$$

El otro método consiste en hacer obrar sobre la nitrobencina ácido sulfídrico, ó mejor como aconseja recientemente M. Bechamp, acetato de protóxido de hierro. El aceite de brea de ulla contiene tambien anilina enteramente formada que puede estraerse por procedimientos muy sencillos.

§ 1216. La anilina es un líquido incoloro que refracta fuertemente la luz, de olor fuerte y aromático y sabor acre y urente. Es poco soluble en agua y se disuelve en todas proporciones en alcool y éter. Hierve á 182°. Su densidad es 1,028, la de su vapor es 3,19.

La anilina se combina fácilmente con todos los ácidos y forma compuestos cristalizables.

Una solucion de hipoclorito alcalino, tiñe la anilina de color azul violado, color que pasa rápidamente al rojo súcio, sobre todo en presencia de los ácidos.

El cloro y el bromo obran enérgicamente sobre la anilina y trasforman esta sustancia en productos de sustitucion cristalizables que resultan de la sustitucion de 3 eq. de cloro ó de bromo á 3 de hidrógeno y que no tienen propiedades básicas.

Una mezcla de ácido clorídrico y de clorato de potasa, trasforma la anilina en cloranilina.

Cuando se destilan con potasa cáustica isatinas cloradas ó bromadas, productos que resultan de la accion del cloro sobre el índigo en presencia del agua, se obtienen productos básicos que no difieren de la anilina normal mas que por la sustitucion de 1 ó 2 eq. de cloro ó de bromo, á 1 ó 2 de hidrógeno. Estos compuestos, que tienen tambien propiedades básicas, se designan con los nombres de:

Cloranilina.	$C^{12}H^{6}ClAz$,
Bicloranilina	$C^{12}H^{5}Cl^{2}Az$,
Bromanilina.	$C^{12}H^{6}Br^{2}Az$,
Bibromanilina	$C^{12}H^{5}Br^{2}Az$.

Tratando la binitrobencina con sulfidrato de amoniaco, se obtiene una hermosa materia cristalizada, dotada de propiedades básicas que no se diferencia de la anilina mas que por la sustitucion de 1 molécula de vapor nitroso á 1 de hidrógeno y que por esta razon se designa con el nombre de *nitranilina*. La formacion de este producto se esplica por medio de la ecuacion:

$$\underbrace{C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}}_{\text{Binitrobencina.}}+6SH=4HO+6S+\underbrace{C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az}_{\text{Nitranilina.}}$$

Los yoduros de metilo, de etilo y de amilo, atacan la anilina con auxilio del calor y dan orígen á compuestos que no difieren de la anilina mas que en que cambian 1 eq. de hidrógeno por otro de metilo, de etilo ó de amilo. Estas últimas bases tratadas á su vez por yoduros de metilo, de etilo ó de amilo, dan orígen á nuevos productos que no se diferencian mas que en que han cambiado como ellos, una nueva molécula de hidrógeno contra los radicales metilo, etilo ó amilo.

Estos derivados pueden representarse del modo siguiente:

Anilina normal . . . . $Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\ H\\ H\end{matrix}\right. = 4$ vol. vap.

Etilanilina. . . . . $Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\ C^{4}H^{5}\\ H\end{matrix}\right. = 4$ vol. vap.

Dietilanilina. . . . . $Az\left\{\begin{array}{l}C^{12}H^{4}\\ C^{4}\ H^{5}\\ C^{4}\ H^{5}\end{array}\right.=4$ vol. vap.

El cianógeno se combina directamente con la anilina produciendo una base á que se dá el nombre de *cianilina*.

El cloruro de cianógeno obrando sobre una disolucion fria de anilina en éter anhidro, dá cloridrato de anilina y ciananilida, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$\underbrace{2(C^{12}H^{7}Az)}_{\text{Anilina.}}+\underbrace{C^{2}Az,Cl}_{\text{Cloruro de cianógeno.}}=ClH,C^{12}H^{7}Az+\underbrace{C^{2}Az,C^{12}H^{6}Az}_{\text{Ciananilida.}}$$

Haciendo llegar directamente cloruro de cianógeno á la anilina sin evitar que se calienten las materias, esta se combina con la anilida ciánica, dando orígen á un grupo complejo que M. Hofmann designa con el nombre de *melanilina* y cuya composicion puede formularse del modo siguiente:

$$\underbrace{C^{26}H^{13}Az^{3}}_{\text{Melanilina.}}=\left\{Az\left\{\begin{array}{l}C^{12}H^{5}\\ H,Az\\ H\end{array}\right.\left\{\begin{array}{l}C^{12}H^{5}\\ Cy\\ H\end{array}\right.\right\}$$

Esta melanilina, cuya composicion es muy compleja y que contiene elementos de gran movilidad, se trasforma bajo la influencia de los reactivos en numerosos derivados que M. Hofmann ha estudiado con el mayor cuidado y que no podriamos enumerar en razon del poco tiempo que nos es dado consagrar á estas materias.

El bromuro de cianógeno se conduce respecto de la anilina del mismo modo que el cloruro.

Cuando se añade azoito de potasa á la disolucion del cloridrato de anilina, se desprende mucho azoe, mientras que se separan gotas oleosas susceptibles de disolverse en una lejía de potasa ó sosa, y que no son mas que hidrato de fenilo. Esta reaccion se esplica por medio de la ecuacion:

$$C^{12}H^{7}Az+AzO^{3}=C^{12}H^{6}O^{2}+HO+2Az.$$

La anilina obrando sobre los ácidos ó sobre ciertos cloruros anhidros, forma compuestos que son enteramente comparables á las amidas; los que se designan con el nombre de anilidas, pueden considerarse como que contienen 1 equivalente de anilina, otro de ácido monobásico, menos 2 átomos de agua. Haciendo obrar los cloruros de acetilo ó de benzóilo sobre la anilina, se produce cloridrato de anilina y *acetanilida* ó *benzanilida*.

La anilina forma tambien ácidos anilidados que pueden considerarse que contienen 1 eq. de anilina y otro de ácido bibásico, menos 2 eq. de agua.

Se conocen igualmente anilas que corresponden á las imidas y que contienen, del mismo modo que estos cuerpos, 1 eq. de anilina y además otro de ácido bibásico menos 4 eq. de agua. Por último, con esta base han podido realizarse compuestos que corresponden á las amidas néutras de los ácidos bibásicos que contienen 2 eq. de anilina y 1 de ácido bibásico, menos 4 eq. de agua. En cuanto á los correspondientes á los nitrilos, hasta ahora nos son completamente desconocidos.

PICOLINA.

§ 1217. Se encuentra en el aceite volátil producido por ciertas breas de ulla y mejor todavía en el que se obtiene de la destilacion de los huesos, una sustancia básica que tiene la misma composicion centesimal y el mismo agrupamiento mecánico que la anilina.

Este compuesto descubierto por M. Anderson y designado por él con el

nombre de *picolina*, es un aceite incoloro, dotado de gran movilidad, más lijero que el agua. Su densidad, en efecto, no es mas que de 0,955. Hierve á 135° y se volatiliza prontamente al aire. Se mezcla en todas proporciones con el agua y dá un líquido claro que no toma color añadiéndole ácido crómico ni cloruro de cal, lo que le distingue de la anilina.

Seria interesante hacer un estudio comparativo de esta sustancia y su isomérica la anilina.

La composicion de la picolina se representa por la fórmula:

$C^{12}H^{7}Az=4$ vol. vap.

TOLUIDINA.—XILIDINA.—CUMIDINA.

§ 1218. Al lado del benzeno, se encuentran en el aceite de brea de ulla, tres carburos de hidrógeno homólogos, que estudiaremos en la próxima leccion con los nombres de *tolueno*, *xileno* y *cumeno*, cuya composicion se espresa por las fórmulas:

Tolueno.	$C^{14}H^{8}=4$ vol. vap.
Xileno	$C^{16}H^{10}=4$ vol. vap.
Cumeno.	$C^{18}H^{12}=4$ vol. vap.

Estos compuestos tratados por el ácido nítrico fumante, dan homólogos de la nitrobenzina, que se representan por las fórmulas:

Nitrotolueno	$C^{14}H^{7}(AzO^{4})=4$ vol. vap.
Nitroxileno..	$C^{16}H^{9}(AzO^{4})=4$ vol. vap.
Nitrocumeno.	$C^{18}H^{11}(AzO^{4})=4$ vol. vap.

Reduciendo estos tres productos, ya por el sulfidrato de amoniaco, ya por el acetato de protóxido de hierro, dan tres compuestos dotados de propiedades básicas, homólogos de la anilina y cuya composicion puede espresarse por las fórmulas siguientes:

Toluidina.	$C^{14}H^{9}Az=4$ vol. vap.
Xilidina.	$C^{16}H^{11}Az=4$ vol. vap.
Cumidina	$C^{18}H^{13}Az=4$ vol. vap.

Respecto del punto de ebullicion de estos compuestos, se observan las relaciones que producen por lo comun los cuerpos homólogos.

ETILAMINA.

§ 1219. Este producto se prepara, ya destilando éter ciánico con potasa, ya haciendo obrar éter bromídrico sobre una disolucion alcoólica de amoniaco. En el primer caso se forma etilamina libre que se recoje en ácido clorídrico; la solucion salina se evapora en seco y la cal se purifica por medio de cristalizaciones en alcool. En el segundo la etilamina existe en combinacion con el ácido bromídrico.

Para aislar la base en estado de pureza de cualquiera de estas sales, se destila con potasa sólida haciendo llegar los vapores á un matracito rodeado de una mezcla de hielo y de sal.

§ 1220. Preparada asi la etilamina, es un líquido incoloro, dotado de gran movilidad, que hierve á 18°,7 y no se solidifica en una mezcla de ácido carbónico y éter. Su densidad es 0,696 á 8°: la de su vapor es 1,57.

Esta materia tiene un olor amoniacal de los mas vivos y que podria confundirse con el mismo amoniaco; su causticidad no puede compararse sino con la de la potasa. Dá color azul al tornasol enrojecido, satura completamente los ácidos más enérgicos y produce un dolor muy vivo cuando se pone sobre la lengua, los lábios, ó cualquiera otra parte blanda del cuerpo.

Se inflama aproximándole un cuerpo en combustion y arde con una llama amarillenta.

Se mezcla en todas proporciones con el agua, calentándose notablemente: la ebulicion la desaloja en totalidad.

La disolucion de etilamina se conduce respecto de las sales metálicas del mismo modo que el amoniaco; la única diferencia consiste en que al contrario de este, tiene la propiedad de disolver la alúmina en cantidad considerable.

La energía básica de la etilamina, parece superior á la del amoniaco: lo cierto es que desaloja esta base de sus combinaciones salinas.

Cuando se hace pasar su vapor por un tubo de porcelana calentado al rojo, se descompone dando ácido cianídrico, amoniaco, hidrógeno y gases carburados.

El cloro y el bromo obran inmediatamente sobre la etilamina, dando orígen á cloridratos ó bromidratos de etilamina que se disuelven en agua, mientras que se precipitan productos oleosos que no se diferencian de la etilamina mas que en que 2 eq. de hidrógeno se hallan reemplazados por 2 eq. de cloro ó de bromo. Estos compuestos se destruyen en contacto de la potasa cáustica formando amoniaco, acetato de potasa y cloruro ó bromuro de potasio. La reaccion se esplica por medio de la ecuacion:

$$C^4H^5Cl^2Az+3KO+HO=AzH^3+2ClK+C^4H^3O^3,KO.$$

El ácido nitroso descompone la etilamina dando orígen á agua y azoe y formándose al mismo tiempo nitrito de etilo.

La composicion de la etilamina se espresa por la fórmula:

$$C^4H^7Az=4 \text{ vol. vap.}$$

comprobada por la análisis de un gran número de sales y por la del cloroplatinato.

DIETILAMINA.

§ 1221. Este compuesto se produce por la accion recíproca de la etilamina y del bromuro de etilo. Ambos cuerpos obran más rápidamente uno sobre otro que el bromuro de etilo y el amoniaco El líquido deja depositar con bastante rapidez cristales aciculares de bromidrato de dietilamina, de los que puede separarse la base destilando esta sal con potasa.

De este modo se obtiene un líquido claro muy volátil, inflamable, soluble en todas proporciones en agua y que presenta una reaccion alcalina muy enérgica. Este líquido hierve á 57° y dá por su union con el ácido clorídrico, una sal cristalizable que forma con el bicloruro de platino un compuesto que cristaliza en granos de color rojo naranjado.

La composicion de este producto se representa por la fórmula:

$$C^8H^{11}Az=4 \text{ vol. vap.}$$

TRIETILAMINA.

§ 1222. Mezclando el producto anterior con bromuro de etilo, introduciéndolo en un tubo cerrado á la lámpara y calentándolo en baño de maría, se cuaja bien pronto en una masa de cristales fibrosos que constituyen el bromidrato de una nueva base. Esta sal, sometida á la destilacion con un esceso de potasa, deja desprender un líquido incoloro, muy alcalino, volátil á menos de 100°, inflamable, muy soluble en agua, aunque menos que los productos anteriores.

Esta base forma con los ácidos sales perfectamente cristalizadas. Si se mezclan disoluciones de cloridrato de trietilamina y de bicloruro de platino y se abandona la mezcla á la evaporacion espontánea, se separan magníficos rombos de hermoso color naranjado que presentan una gran semejanza con el bicromato de potasa.

La composicion de la trietilamina se representa por la fórmula:

$$C^{12}H^{5}Az$$

El mejor método para obtener la trietilamina pura, consiste en destilar el hidrato de tetretilamonio.

§ 1223. Por medio del amoniaco y del éter yodídrico, pueden obtenerse no solo compuestos que funcionen como el amoniaco, sino tambien sustancias que en cierto modo se confunden por todos sus caractéres con la potasa y la sosa.

En efecto, introduciendo en un tubo cerrado á la lámpara trietilamina y yoduro de etilo, no tarda la mezcla en cuajarse en una masa de cristales que no son mas que yoduro de un nuevo radical correspondiente al amonio, en el que 4 eq. de hidrógeno se hallan representados por 4 de etilo, y á los que por esta razon dá M. Hofmann el nombre de *tetretilamonio*. Este producto no se descompone por la potasa como los compuestos anteriores.

Haciendo obrar sobre su disolucion acuosa una sal soluble de plata, se forma inmediatamente un depósito de yoduro de plata amarillo, y el líquido produce, por evaporacion, una sal de tetretilamonio.

Hirviendo la disolucion del yoduro anterior con óxido de plata recien precipitado, se forma yoduro de plata y el líquido contiene en disolucion hidrato de óxido de tetretilamonio.

Esta disolucion, que tiene una reaccion alcalina de las más enérgicas, no presenta la menor analogía con el amoniaco; pero en cambio tiene una notable semejanza con la potasa cáustica. Cuando está concentrada obra sobre la epidermis como una disolucion alcalina y manifiesta un olor de lejía. Saponifica los cuerpos grasos, descompone el éter oxálico en ácido oxálico y alcool y no en una combinacion análoga á la oxamida, desprende aun en frio el amoniaco de sus combinaciones salinas y se conduce con las disoluciones metálicas del mismo modo que la potasa, como podremos convencernos de ello, examinando la tabla siguiente:

Sales.	**Precipitados.**
Barita.	Blanco, insoluble en un esceso.
Estronciana.	La misma reaccion.
Cal..	La misma reaccion.
Magnesia..	La misma reaccion.
Alúmina.	Blanco gelatinoso, soluble en un esceso de base.
Cromo..	Verdoso, de sesquióxido de cromo, insoluble en un esceso de base.
Niquel..	Verde manzana, insoluble en un esceso.
Cobalto	Rojizo, insoluble en un esceso.
Manganeso	Blanco, insoluble en un esceso.
Protóxido de hierro.. .	Verde, insoluble en un esceso.
Sesquióxido de hierro .	Pardo, insoluble en un esceso.
Cinc	Blanco, soluble en un esceso.
Plomo..	La misma reaccion.
Plata.	Pardo, insoluble en un esceso.
Oxídulo de mercurio. .	Negro, insoluble en un esceso.
Protóxido de mercurio.	Rojo (probablemente de sal doble que un esceso de base trasforma en óxido amarillo).
Cobre.	Azul que se ennegrece por la ebulicion.
Cadmio.	Blanco, insoluble en un esceso.
Bismuto	La misma reaccion.
Antimonio.	Blanco, soluble en un esceso.
Oro.	Amarillo, de sal doble.
Platino.	La misma reaccion.

Destilando el hidrato de tetretilamonio, se desprende agua, trietilamina y gas oleificante:

$$C^{16}H^{20}AzO,HO=2HO+C^{12}H^{15}Az+C^4H^4.$$

El yoduro de etilo se trasforma en alcool y yoduro de tetretilamonio.

El cloro, el bromo y el yodo le convierten en productos derivados por sustitucion que no tienen propiedades alcalinas.

El cloroplatinato de tetretilamonio presenta la forma de hermosos octaedros de color naranjado que tienen la mas completa analogía con el cloroplatinato de potasa.

§ 1224. Reemplazando el bromuro y el yoduro de etilo por el bromuro y el yoduro de metilo, se obtiene una série de compuestos que presentan las mas notables semejanzas con los de que acabamos de hacer la historia. Así se dá orígen á la *metilamina*, á la *dimetilamina*, á la *trimetilamina* cuya composicion se espresa por las fórmulas:

Metilamina. . . . . $C^2H^5Az=Az\begin{cases}C^2H^3\\H\\H\end{cases}$

Dimetilamina.. . . . $C^4H^7Az=Az\begin{cases}C^2H^3\\C^2H^3\\H\end{cases}$

Trimetilamina. . . . $C^6H^9Az=Az\begin{cases}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{cases}$

El primero de estos compuestos es un gas condensable á algunos grados bajo cero. El segundo no ha podido aislarse absolutamente puro. El tercero es un líquido muy volátil. Se encuentra en notable cantidad en la salmuera de los arenques de la que puede estraerse destilándola con potasa cáustica.

En contacto con el yoduro de metilo, la trimetilamina dá inmediatamente un precipitado cristalino de *yoduro de tetrametilamonio*. Este compuesto, tratado con el óxido de plata, produce yoduro de este metal é hidrato de tetrametilamonio.

Este producto que tiene propiedades alcalinas muy enérgicas, se conduce como su homólogo etílico. Por evaporacion se separa en una masa cristalina muy delicuescente. Destilado se descompone en trimetilamina y espíritu de madera, como lo espresa la ecuacion:

$$\underbrace{C^8H^{12}AzO,HO}_{\text{Hidr. de tetrametil.}} = \underbrace{C^6H^9Az}_{\text{Trimetilam.}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Esp. de madera.}}$$

BASES AMONIACALES DERIVADAS DEL LICOR DE LOS HOLANDESES.

§ 1225. El licor de los Holandeses bromado, mezclado con cerca de diez veces su volúmen de una disolucion alcoólica saturada de gas amoniaco y calentada á 100° en vasijas tapadas, produce bromidrato de amoniaco que se deposita en gran parte por enfriamiento y una mezcla salina de bromidratos de muchas bases volátiles muy notables, que M. Cloez ha estudiado con el mayor cuidado.

La primera de estas bases, el *meteniaco* ó *formiliaco*, forma sales perfectamente cristalizadas: está representada por la fórmula:

$$C^2H^3Az=4 \text{ vol. vap.}$$

Regularmente hierve á 125° y presenta por sus propiedades y composicion las más manifiestas analogías con la *piperidina*, cuya formacion hemos indicado en la destilacion de la piperina, en presencia de un esceso de cal potasada.

La segunda base hierve hácia los 170° y es el *eteniaco ó acetiliaco*, cuya composicion se representa por la fórmula:

$$C^4H^5Az=4 \text{ vol. vap.}$$

La tercera pasa por destilacion á la temperatura de 210°; M. Cloez la designa con el nombre de *propeniaco*. La análisis le atribuye la fórmula:

$$C^6H^7Az=4 \text{ vol. vap.}$$

Por último, á mas de 300° destila un líquido siruposo, cuya composicion se representa por la fórmula:

$$C^8H^{10}Az^2.$$

De todos los productos que resultan de la accion del amoniaco sobre el licor de los Holandeses bromado ó clorado. este último es el mas abundante.

Su formacion es fácil de concebir; en efecto, tenemos:

$$2(C^4H^4,Br^2)+5AzH^3=3(BrH,AzH^3)+BrH,C^8H^{10}Az^2.$$

El meteniaco, el eteniaco y el propeniaco, resultan probablemente de un fraccionamiento de esta sustancia. En efecto, tendremos:

$$C^8H^{10}Az^2=\underbrace{2C^4H^5Az}_{\text{Eteniaco.}}$$

$$C^8H^{10}Az^2=\underbrace{C^2H^3Az}_{\text{Meteniaco.}}+\underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Propeniaco.}}$$

Estas reacciones se producen tambien del mismo modo en frio; pero exijen un tiempo mucho más considerable.

La derivacion de estas bases por medio del amoniaco se concibe fácilmente: admitiendo que

$C^2H^2=4$ vol.; $C^4H^4=4$ vol.; etc. reemplacen $H^2=4$ vol.,

tendremos en este caso

Amoniaco . . . . $Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}=4$ vol.

Meteniaco . . . . $Az\begin{cases}H\\C^2H^2\end{cases}=4$ vol.

Eteniaco. . . . . . , . $Az\begin{cases}H\\C^4H^4\end{cases}=4$ vol.

En la accion recíproca del yoduro de acrilo y del amoniaco, hemos obtenido como producto principal, M. Hofmann y yo, una hermosa materia cristalizada cuya composicion se representa por la fórmula:

$$Az\begin{Bmatrix}C^6H^5\\C^6H^5\\C^6H^5\\C^6H^5\end{Bmatrix},I$$

que designaremos con el nombre de *yoduro de tetracrilamonio*.

Este compuesto tratado con el óxido de plata, dá como los anteriores un producto muy cáustico, cuyo cloruro es susceptible de formar con el bicloruro de platino una combinacion que cristaliza en hermosos octaedros de color amarillo naranjado.

§ 1226. Haciendo obrar succsivamente en tres tratamientos diferentes sobre el amoniaco, los bromuros de metilo, de etilo y de butilo, se obtiene una base correspondiente al amoniaco en que las 3 moléculas de hidrógeno se hallan reemplazadas por los tres radicales metilo, etilo y butilo. Por fin, si se hace obrar el yoduro de amilo sobre esta última combinacion, se obtiene una sal

correspondiente al yoduro de amonio, en que los 4 equivalentes de hidrógeno se hallan reemplazados por los 4 equivalentes metilo, etilo, butilo y amilo qué pueden formularse del modo siguiente:

$$Az\left\{\begin{matrix} C^2 H^3 \\ C^4 H^5 \\ C^8 H^9 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}, I$$

No entraremos en ningun detalle relativamente á las propiedades de estos diferentes productos cuyo número es escesivamente considerable, como puede preverse. Observaremos solamente que obrando los éteres yodídricos sobre las bases nitrilas, dan orígen á compuestos que se conducen como la potasa y la sosa y pueden considerarse como verdaderos óxidos metálicos.

Como el fósforo, el arsénico y el antimonio presentan con el azoe notables analogías, segun hemos tratado de demostrarlo en la primera parte de estas lecciones, fácil es comprender que en los hidrógenos fosforados, arseniados y antimoniados, podrá reemplazarse el hidrógeno sea parcialmente, sea en totalidad, por los radicales metilo, etilo, amilo, y producir asi combinaciones correspondientes á las que acabamos de estudiar, que no se diferenciarán mas que en que el equivalente del azoe contenido en ellas se hallará reemplazado por 1 de fósforo, de arsénico ó de antimonio.

FOSFUROS DE METILO Y DE ETILO.

§ 1227. M. Paul Thenard ha hecho ver, hace unos diez años, en un trabajo muy interesante, que dirijiendo una corriente de cloruro de metilo ú de etilo sobre fosfuro de cal á la temperatura del rojo oscuro, se forman diferentes compuestos fosforados, de los cuales pueden sacarse dos productos muy bien definidos cuyas composiciones se espresan por las fórmulas:

$$C^6H^9Ph \text{ y } C^{12}H^{15}Ph.$$

Estos compuestos corresponden, como se vé, á la trimetilamina y á la trietilamina, en que el azoe se hallase reemplazado por el fósforo. Basta para convencernos de ello, escribir las fórmulas anteriores del siguiente modo:

$$Ph\left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right.$$

y

$$Ph\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right.$$

El método de preparacion imaginado por M. Paul Thenard es sumamente trabajoso, dá pocos productos y no carece de peligro. Recientemente nos hemos procurado M. Hoffmann y yo estos compuestos por un método muy sencillo que permite obtenerlos al momento con abundancia y sumamente puros. Este método consiste en hacer obrar el tricloruro de fósforo $PhCl^3$ sobre el cinc-metilo ó el cinc-etilo, como lo demuestran las siguientes ecuaciones:

$$\underbrace{3(C^2H^3Zn)}_{\text{Cinc-metilo.}}+PhCl^3=3ZnCl+\underbrace{C^6H^9Ph}_{\text{Trifosfometilina.}}$$

$$\underbrace{3(C^4H^5Zn)}_{\text{Cinc-etilo.}}+PhCl^3=3ZnCl+\underbrace{C^{12}H^{15}Ph}_{\text{Trifosfetilina.}}$$

La *trifosfometilina* es un líquido incoloro, de sabor cálido y amargo, cuyo olor tiene á la vez algo de aliáceo y amoniacal. Vuelve el color azul al tornasol en-

rojecido por los ácidos, hierve á 42°, y satura perfectamente los ácidos, con los que forma sales cristalizables que se descomponen por la potasa y la cal aun en frio.

Arde con esplosion cuando se echa en un frasco lleno de oxígeno puro. Reduce el óxido de mercurio calentándose y produce un sublimado de agujas blancas dotadas de propiedades ácidas.

Los yoduros de metilo, de etilo y de amilo, se calientan fuertemente por su contacto con la trifosfometilina y dan orígen á hermosas combinaciones cristalizadas.

La *trifosfetilina* es un líquido incoloro, de olor aliáceo particular, que hierve á la temperatura de 128° y que forma con los diversos ácidos compuestos cristalizables y bien definidos. El cloridrato de trifosfetilina dá con el bicloruro de platino diversos compuestos que cristalizan perfectamente. Tratando la trifosfetilina con los yoduros de metilo, de etilo ó de amilo, se calienta fuertemente y se cuaja bien pronto dando orígen á productos que el alcool disuelve con facilidad, sobre todo en caliente, y que abandona por evaporacion en forma de cristales muy hermosos.

Estos diferentes productos, de los que en union con M. Hoffmann he hecho un estudio profundo, pueden considerarse como yoduros de un radical de base de fósforo, correspondiente al amonio en que esta sustancia reemplazase al azoe. Los productos anteriores corresponden, pues, evidentemente al yoduro de *tetretilamonio*. En efecto, las disoluciones acuosas de estas sustancias, tratadas con las sales de plata dan origen á yoduro de plata, asi como tambien á sales que cristalizan fácilmente por evaporacion. Tratando del mismo modo estos productos por óxido de plata recien precipitado, se obtiene yoduro de plata é hidratos de estas mismas bases que presentan las más manifiestas analogias con el hidrato de potasa.

Si se hace obrar, por ej., óxido de plata sobre *yoduro de tetrafosfetilio*, tendremos:

$$Ph\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right.,I+AgO+Aq=AgI+Ph\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right.O,HO$$

Este compuesto presenta una alcalinidad considerable y se conduce con las disoluciones metálicas como el hidrato de potasa.

ARSENIUROS DE ETILO.

§ 1228. Haciendo obrar yoduro de etilo sobre arseniuro de sódio, se desprende una cantidad de calor muy notable, y se obtienen en la destilacion tres productos distintos representados por las fórmulas:

$$As(C^4H^5)^2$$
$$As(C^4H^5)^3$$
$$As(C^4H^5)^4,I$$

El producto más importante formado en esta reaccion, es el arsentrietilo

$$As(C^4H^5)^3$$

que puede prepararse perfectamente puro, como hemos demostrado M. Hoffmann y yo, haciendo obrar tricloruro de arsénico

$$AsCl^3$$

sobre cinc-etilo. En efecto, tendremos:

$$\underbrace{3(C^4H^5Zn)}_{\text{Cinc-etilo.}}+AsCl^3=2ZnCl+\underbrace{C^{12}H^{15}As}_{\text{Arsentrietilo.}}$$

Es un líquido incoloro, muy refringente, dotado de gran movilidad y de olor desagradable, parecido al del hidrógeno arseniado. Su densidad es igual á

1,151: la de su vapor es 5,62, hierve á 180°. Es insoluble en agua y se disuelve con mucha facilidad en alcool y éter.

Esparce humos en contacto del aire, pero solo se inflama cuando se calienta. De aqui se deduce que no puede conservarse intacto mas que en vasijas bien tapadas resguardado del contacto del aire.

Haciendo obrar yodo ó azufre sobre una disolucion alcoólica ó etérea de arsentrietilo, se separan productos sólidos que son compuestos definidos de yodo y azufre con arsentrietilo.

El ácido azótico fumante obra con suma energía sobre el arsentrietilo. La materia se oxida con ignicion. El ácido azótico diluido le disuelve lentamente como un metal con desprendimiento de bióxido de azoe y produccion de azoato de arsentrietilo. El ácido sulfúrico concentrado le ataca con auxilio del calor, con desprendimiento de ácido sulfuroso y formacion de sulfato de arsentrietilo.

Tratando el arsentrietilo con yoduro de etilo, se produce una accion muy viva y el líquido se cuaja bien pronto en una masa cristalina. Este producto que es soluble en alcool y agua, se separa por evaporacion en forma de hermosas agujas blancas: es un yoduro de *arsentetretilo* cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{16}H^{20}AsI = As(C^4H^5),^4I.$$

Este compuesto corresponde, como se vé, á los yoduros de tetretilamonio y de tetrafosfetilio y se conduce, respecto de las sales de plata, como estos productos. Tratado como ellas, con óxido de plata recien precipitado, dá un producto muy soluble en agua, dotado de una reaccion muy alcalina, que atrae con avidez el ácido carbónico y la humedad de la atmósfera. La evaporacion abandona esta sustancia en forma de una masa blanca cristalina que tiene caractéres análogos á los de la potasa, y que como ella desaloja de sus combinaciones al amoniaco aun en frio.

ANTIMONIUROS DE ETILO.

§ 1229. Cuando se hace obrar éter yodídrico sobre la aleacion de antimonio y de potasio obtenida por la calcinacion de una mezcla íntima de 4 partes de antimonio y de 5 de tártaro, se obtiene un líquido muy fluido, muy refringente y dotado de un olor de cebolla muy desagradable. Este producto, á que se dá el nombre de *estibtrietilo*, tiene las propiedades siguientes: es un líquido incoloro que no cambia de estado á—30 grados: hierve á 158°. Su densidad es de 1,324 á 16 grados: la de su vapor es igual á 7,44. Es insoluble en agua; pero se disuelve en gran proporcion en alcool y éter.

Espuesto en contacto del aire, esparce un humo blanco muy espeso y no tarda en encenderse ardiendo con una llama blanca muy luminosa. Haciendo llegar aire por burbujas al medio del líquido, este último se une lentamente con el oxígeno y acaba por oxidarse completamente. El azufre, el selenio y el yodo se unen directamente con el estibtrietilo, dando orígen á productos cristalizados.

El ácido nítrico ataca al estibtrietilo sobre todo con auxilio del calor, desprende azoe y vapores nitrosos y se obtiene un líquido que produce por evaporacion hermosos cristales romboidales de azoato de estibtrietilo.

Añadiendo yoduro de etilo al estibtrietilo, se produce al cabo de poco tiempo una combinacion cristalizada en hermosas agujas blancas, que no es mas que yoduro de un radical correspondiente al amonio, á que se dá el nombre de *estibetilio*. Tratando este yoduro de estibetilio con óxido de plata, se obtiene un depósito de yoduro de plata y de óxido de estibetilio hidratado, correspondiente al hidrato de potasa. Este mismo óxido tratado por diferentes ácidos, se conduce como la potasa cáustica y dá orígen á sales perfectamente cristalizadas.

Vamos á dar en forma de cuadro las fórmulas de las combinaciones mas importantes formadas por el estibtrietilo y el estibetilio.

Estibetilo (equivalente de H^2). . . .	$C^{12}H^{15}Sb$
Oxido de estibetilo.	$C^{12}H^{15}Sb,O^2$
Sulfuro de estibetilo	$C^{12}H^{15}Sb,S^2$
Seleniuro de estibetilo.	$C^{12}H^{15}Sb,Se^2$
Cloruro de estibetilo	$C^{12}H^{15}Sb,Cl^2$
Bromuro de estibetilo	$C^{12}H^{15}Sb,Br^2$
Yoduro de estibetilo.	$C^{12}H^{15}Sb,I^2$
Sulfato de estibetilo.	$C^{12}H^{15}Sb,O^2,2SO^3$
Nitrato de estibetilo.	$C^{12}H^{15}Sb,O^2,2NO^5$
Oxido de estibetilio hidratado. . . .	$C^{16}H^{20}Sb,O,HO$
Cloruro de estibetilio	$C^{16}H^{20}Sb,Cl$
Yoduro de estibetilio	$C^{16}H^{20}Sb,I$
Azoato de estibetilio	$C^{16}H^{20}Sb,O,AzO^5$
Sulfato de estibetilio	$C^{16}H^{20}Sb,O,SO^3$

§ 1230. Echando una rápida ojeada sobre los resultados que hemos espuesto sucintamente en esta leccion, vemos que las diferentes bases volátiles exentas de oxígeno y cuyo número, muy considerable, tiende á aumentar de dia en dia, pueden considerarse como derivados del amoniaco ó de sus análogos, fosfuros, arseniuros, antimoniuros de hidrógeno, en que el hidrógeno se halle reemplazado parcial ó totalmente por los radicales binarios, metilo, etilo, amilo, etc. Estas sustituciones no parecen modificar en nada las propiedades fundamentales de la sustancia primitiva y no pueden desconocerse las manifiestas analogías que estos diferentes compuestos presentan entre sí.

Hay tambien algo de notable en lo que se refiere á las combinaciones del fósforo, del arsénico y del antimonio con el hidrógeno, que no gozando por sí mismas de propiedades básicas, producen derivados metilados, etilados, etc., que tienen estos caractéres en sumo grado.

Sustituyendo estos mismos radicales al hidrógeno, no ya en el amoniaco, sino en el amonio, se obtienen bases de otra naturaleza distinta: estas últimas son oxigenadas, no se volatilizan sin descomposicion, tienen una notable causticidad completamente diferente de la del amoniaco y sus derivados y presentan las más manifiestas analogías con los álcalis fijos potasa ó sosa, de cuyas propiedades participan en gran parte. Estos compuestos, por decirlo asi, sirven de intermedio entre las bases amoniacales y los álcalis orgánicos oxigenados producidos bajo la influencia de la vida vejetal ó animal. Tal vez, con los datos que poseemos en el dia sobre estas importantes cuestiones, y sobre todo, gracias á la curiosa observacion de M. Fownes, sobre la trasformacion de las hidramidas en verdaderos alcaloides, se llegará pronto á reproducir artificialmente algunas de estas bases naturales, quinina, morfina, etc., de que la terapéutica saca tan precioso partido.

LECCION QUINCUAGÉSIMA-SETIMA.

ACEITES ESENCIALES. — RESINAS. — BARNICES.

Generalidades sobre los aceites esenciales.—Métodos de estraccion de los aceites esenciales, 1.° por espresion; 2.° por destilacion con agua.=Clasificacion de los aceites esenciales.=Aceites hidrocarbonados.—Esencias de trementina, de limon, de naranja, etc.—Combinaciones de estos aceites con el ácido clorídrico: alcanfores artificiales.—Alcanfores.—Alcanfor de las Laurineas.—Alcanfor de Borneo.—Esencia de menta.—Esencia de tomillo.—Hidrato de timilo y sus derivados.—Esencias de clavo y de pimienta.—Esencia de anís, de badiana y de hinojo.—Esencias sulfuradas.—Aceite volátil de mostaza, de coclearia, de ajo, etc.=Resinas: generalidades: métodos de estraccion.—Barnices.

ACEITES ESENCIALES.

§ 1231. Entre los compuestos tan variados que la naturaleza orgánica nos presenta, hay un gran número que por el conjunto de sus caractéres constituyen una de las familias mas interesantes de la química orgánica. Hablamos de los productos conocidos con el nombre de *esencias* ó *aceites esenciales.*

Hace treinta años que apenas se conocia su historia, contentándose con definirlos, trazar sus caractéres generales: hoy estos compuestos forman un grupo numeroso, importante, que es de los que mejor se conocen en la química orgánica. El estudio profundo que han hecho en estos últimos años MM. Dumas, Vohler, Liebig, Piria, Laurent, etc., ha hecho adelantar rápidamente la ciencia sobre este punto tan oscuro antes de sus sábias investigaciones. Si nosotros, por nuestra parte, hemos contribuido con constantes esfuerzos á ilustrar algunos puntos de su historia, ha sido tomando por modelo los trabajos de estos hombres eminentes.

Los aceites volátiles, verdaderos productos de secrecion, se encuentran en proporciones más ó menos notables en los diferentes vejetales: se forman en circunstancias todavia desconocidas, pero que algun dia será posible determinar aplicando á este estudio los ingeniosos procedimientos que la química moderna ha puesto en práctica y que en estos últimos tiempos han permitido resolver cuestiones difíciles á que los antiguos métodos no era dado llegar.

§ 1232. Estos aceites no están esparcidos indiferentemente en todas las partes del vejetal y los diferentes órganos de una misma planta pueden tambien, con frecuencia, segregar aceites de naturaleza enteramente distinta. Asi sucede con el naranjo, cuyas hojas, flores y frutos producen aceites que en nada se parecen unos á otros.

No preexisten siempre en todos los vejetales: así las almendras amargas, las flores de ulmaria, la simiente de mostaza, etc., no contienen aceite volátil enteramente formado. Es necesario para que se produzcan, el concurso del agua y de un fermento especial contenido en la simiente ó en la flor; pero estos casos son bastante raros, y los aceites parecen formarse generalmente durante el acto de la vejetacion.

Cuando estos aceites son segregados por el mismo vejetal directamente, se observa que su produccion puede variar singularmente con las circunstancias físicas: se sabe, por ej., que una viva luz, que una temperatura suficientemente elevada, ejercen una influencia favorable; así es que las especies que vejetan en el Mediodía, dan una proporcion de aceite mucho mayor que las que crecen en un clima templado. Además, cuando llega el tiempo de que maduren las simientes, son mucho mas abundantes.

En las flores parece que el aceite se forma constantemente en la superficie, y se volatiliza á medida que se produce; de aquí el olor que exhalan. En el tallo, las hojas y los frutos está generalmente aprisionado en las células, lo que permite desecar la planta sin ocasionar pérdida de aceite.

§ 1233. Dos procedimientos pueden emplearse para estraer los aceites volátiles, uno que apenas se aplica mas que al flavedo de que se halla cubierta la parte carnosa de ciertos frutos; consiste en someter la materia reducida á pulpa, á la accion de una presion mas ó menos fuerte: el segundo, que se aplica para la mayor parte de las esencias, consiste en colocar la planta en un alambique con agua y someter esta mezcla á una destilacion bien conducida: el aceite arrastrado por los vapores acuosos se condensa entonces en un recipiente.

El alambique empleado para esta destilacion se parece enteramente al que sirve para la destilacion del alcool y del agua. Generalmente se hace la cucúrbita muy ancha con objeto de aumentar la superficie que se calienta y de hacer más rápida la vaporizacion. Un agujero practicado en la pared de la parte superior del capitel que se mantiene tapado mientras dura la destilacion, permite introducir nuevo líquido en la cucúrbita sin necesidad de desmontar el aparato.

Si se añade á las plantas una cantidad de agua demasiado considerable, no se obtiene aceite, sino solamente un agua destilada que tiene el olor de la esencia: si para evitar este inconveniente se emplea muy poca agua, la planta se adhiere al fondo de la vasija, se descompone y produce aceites empireumáticos que mezclándose con el aceite esencial destruyen su suavidad.

Puede obviarse este inconveniente introduciendo las plantas en un baño de maría metálico y haciendo que pase por ellas vapor; de este modo, no pudiendo llegar la materia orgánica á una temperatura superior á 100°, no se puede descomponer ni dar por consiguiente productos estraños.

La destilacion al vapor es ventajosa, sobre todo para las plantas que tienen olor suave y agradable. Los productos pueden emplearse inmediatamente, lo que no sucede en otro caso por razon del sabor á quemado que las aguas hechas con el mayor cuidado, pero á fuego á desnudo, conservan por bastante tiempo.

Si el aceite que se quiere recojer es más lijero que el agua, se usa un recipiente particular designado con el nombre de *recipiente florentino*. Es una especie de frasco cónico, ancho por la parte inferior y estrecho por la superior, provisto de un tubo lateral que sale inmediatamente de junto al fondo, pero que no sube tan alto como el cuello. El aceite y el agua se reunen en el recipiente, el aceite sobrenada y se coloca así en la parte estrecha del aparato, mientras que el agua ocupa la mas ancha. Cuando el aceite se halla al nivel del brazo superior del tubo encorvado, el agua corre á medida que llega al estremo del tubo. De este modo el aceite se reune constantemente en el recipiente mientras que el agua se escapa por el tubo.

Para los aceites pesados sería necesario emplear un recipiente que tuviese una disposicion inversa, es decir, más estrecho en la parte inferior.

§ 1234. La mayor parte de los aceites volátiles, lo mismo que los aceites fijos, están formados de dos principios; uno líquido á la temperatura ordinaria que se designa con el nombre de *eleopteno*: otro sólido, generalmente á una temperatura poco elevada, y que se llama *estearopteno*. El alcanfor, por ejemplo, es un verdadero aceite esencial concreto.

Unos, y son en gran número, contienen solo dos elementos, el carbono y el hidrógeno; y cosa bien digna de observarse, no hay ningun vejetal que no contenga estos aceites hidrocarbonados. Empero la mayor parte de los aceites volátiles contienen además oxígeno. Todos los aceites volátiles pesados tienen generalmente una proporcion bastante grande de él: así el aceite de clavo contiene 22 por 100 de su peso, y el aceite volátil producido por la flor del *Gaultheria procumbens*, contiene hasta 31,5 por 100.

Hay algunos aceites, aunque son en corto número, que contienen además azoe y azufre.

En todos los aceites volátiles conocidos, con raras escepciones (aceites de ruda, de menta, etc.), el carbono está con el hidrógeno en una relacion mayor que la de 1 á 1, relacion que se encuentra en el gas oleificante y sus congéneres. Fácilmente se esplica ahora por qué estos productos arden con una llama fuliginosa y de color rojizo, porque escapando de la combustion una proporcion notable de carbono, se deposita en estado de negro de humo en lo interior de la llama y la enfria lo bastante para quitarla el brillo.

A los aceites volátiles oxigenados acompañan generalmente aceites hidrocarbonados. Las esencias de comino, de ulmaria, de gaultheria, de pimiento, de clavo, de manzanilla, de valeriana, etc., nos presentan ejemplos de ello.

Este carburo de hidrógeno tiene generalmente la composicion del aceite de trementina, desempeña probablemente un papel importante en la vejetacion y quizá es el punto de partida de la formacion de los aceites oxigenados. La separacion del carburo de hidrógeno del aceite oxigenado, es bastante fácil de practicar por lo comun, siendo casi siempre muy superior al del primero, el punto de ebulicion de este último.

En un trabajo que sobre estas materias hemos publicado M. Gerhardt y yo, hemos demostrado la presencia de este carburo de hidrógeno en un gran número de aceites oxigenados naturales, empleando el hidrato de potasa á una temperatura capaz de verificar su fusion: en esta circunstancia el aceite oxigenado descomponiendo el agua de hidrato alcalino, fija su oxígeno para producir un ácido que tiene siempre una relacion de composicion muy sencilla con él: mientras que el aceite hidrocarbonado que no esperimenta ninguna alteracion por este agente, se separa y pasa en la destilacion.[1]

En ciertos casos existe entre el carburo de hidrógeno y el aceite oxigenado una relacion de las mas sencillas, que podría hacer suponer que el segundo se deriva del primero por un simple fenómeno de sustitucion.

Así la parte oxigenada de la esencia de comino tiene por fórmula:

$$C^{20}H^{12}O^{2}$$

mientras que la del carburo de hidrógeno que le acompaña es:

$$C^{20}H^{14}$$

¿Este último, se origina primero en la semilla para producir en seguida por fenómeno de sustitucion el aceite oxigenado, ó bien ambos productos se forman simultáneamente? En el dia no puede decidirse.

Con objeto de resolver esta cuestion, M. Gerhardt y yo hemos hecho obrar sobre el cimeno $C^{20}H^{14}$ diversos agentes de oxidacion tales, como el ácido azótico diluido, el ácido crómico, el peróxido de plomo, una mezcla de ácido sulfúrico y de peróxido de manganeso. En estas diversas circunstancias se oxida el

aceite, forma productos cristalizados, dotados de propiedades ácidas, pero no dá *cuminol* (*principio oxigenado de esencia de comino*)

§ 1235. Estos aceites tan diversos pueden en su mayor parte reducirse á un corto número de tipos bien definidos, como ha propuesto M. Dumas, y en el estado actual de nuestros conocimientos sobre estos productos se puede establecer respecto de ellos una clasificacion muy sencilla enteramente fundada en la observacion de los hechos.

Dividiré, pues, estos compuestos en cuatro géneros, del siguiente modo:

1.° Género hidrocarburo. . .	Esencia de trementina. . . .	$C^{20}H^{16}$,
	Esencia de pimienta.. . . .	$C^{15}H^{12}$,
	Esencia de limon.	$C^{12}H^{18}$,
	Esencia de naranja	$C^{20}H^{14}$,
	Cimeno.	
	. . . .	
2.° Género alcool.. . . .	Aceite de patatas.	$C^{10}H^{12}O^{2}$,
	. . . .	
3.° Género aldehida. . . .	Esencia de almendras amargas.	$C^{14}H^{6}O^{2}$,
	Esencia de canela.	$C^{18}H^{8}O^{2}$,
	Esencia de comino	$C^{20}H^{12}O^{2}$,
	. . . .	
4.° Género ácido	Aceite volátil de pimiento. . .	$C^{20}H^{12}O^{4}$,
	Aceite volátil de clavo . . .	$C^{20}H^{12}O^{4}$,

Pudieran colocarse en una categoría especial las diversas esencias que por el conjunto de sus caractéres no pueden hoy tener cabida en los grupos anteriores.

En cuanto á las esencias sulfuradas, forman un grupo aparte del que solo diremos algunas palabras al terminar esta leccion, despues de haber sometido á un atento exámen los diferentes géneros que acabamos de establecer.

Los aceites volátiles que pertenecen á estos cuatro grupos, presentan reacciones muy marcadas; asi es que su estudio ha venido á ilustrar la constitucion de las materias orgánicas.

Establecida esta clasificacion, vamos á examinar sucesivamente estos diferentes géneros, empezando por los *aceites hidrocarbonados*.

§ 1236. Los diversos aceites volátiles que pertenecen á este grupo están comprendidos en un pequeño número de fórmulas generalmente muy sencillas: estos compuestos presentan además numerosos é interesantes casos de isomeria.

Por ejemplo, existe un número considerable de aceites volátiles representados por la fórmula:

$$C^{20}H^{16}$$

que corresponde á 4 volúmenes de vapor; los aceites de trementina, de limon, de naranja, de copaiba, de pimienta, de elemi, de cubebas, etc., se hallan en este caso.

Es verdad que se observan diferencias en el punto de ebulicion, la densidad, el poder refringente y rotatorio, el calor específico, etc., de estos diversos productos; pero tales diferencias son muy débiles y no pueden establecer distinciones claras entre ellos.

La accion que el ácido clorídrico seco ejerce sobre estos diferentes carburos de hidrógeno, permite, por el contrario, clasificarlos en tres categorías bien distintas. Asi, haciendo llegar este gas bien puro y completamente desecado sobre esencias de trementina, de cubebas y de limon convenientemente frias, se obtendrán en los tres casos, por una parte un producto cristalino y por otra un resíduo líquido En apariencia los resultados son los mismos, pero la análisis nos demuestra que no es asi.

La materia cristalina resulta bien en los tres casos de la union del ácido clo-

rídrico con el carburo de hidrógeno; pero si se comparan las proporciones de este último, que se unen con un peso dado de ácido clorídrico, se halla que están en las relaciones de $^1/_2$, $^2/_3$, 1: es decir, que la composicion de estos productos puede representarse por las fórmulas:

$C^{20}H^{16},ClH$,	$C^{15}H^{12},ClH$	$C^{10}H^{8},ClH$
Alcanfor de trementina.	Alcanf. de cubebas.	Alcanf. de limon.

Así, aunque estos compuestos contengan carbono é hidrógeno en la misma proporcion y aunque su estado de condensacion sea el mismo por una y otra parte, es preciso admitir, no obstante, que su constitucion molecular íntima es diferente, puesto que su poder de saturacion no es el mismo. Las combinaciones líquidas que se originan al mismo tiempo que los productos cristalizados, nos presentan resultados semejantes.

Así, para los carburos de hidrógeno de la forma

$$C^5H^4$$

existen tres tipos bien distintos que pueden representarse así:

$$C^{20}H^{16},C^{15}H^{12},C^{10}H^{8}.$$

Del primer grupo molecular puede pasarse al último, como resulta de las esperiencias de M. Deville. En efecto, este químico ha hecho ver que el hidrato de esencia de trementina cristalizado que puede obtenerse con tanta facilidad por el método de M. Vigers, tratado por el gas clorídrico seco dá una combinacion cristalizada que no es cloridrato de esencia de trementina

$$C^{20}H^{16},ClH$$

como hubiera podido esperarse, sino cloridrato de esencia de limon

$$C^{10}H^{8},ClH.$$

Este último, descompuesto por la cal viva con auxilio del calor, reproduce en efecto el *citreno* dotado del olor suave que le caracteriza. Este resultado es de suma importancia, pues que nos enseña que es posible verificar por medio de estos reactivos, la trasmutacion de un producto natural en otro producto que dé tambien la naturaleza.

Probablemente estas diferencias, en la colocacion de las moléculas, aunque muy pequeñas, para romper el equilibrio del grupo $C^{20}H^{16}$ ó $C^{10}H^{8}$, son las que distinguen estas variedades que se encuentran en un gran número de especies vejetales.

§ 1237. Los productos naturales representados por la fórmula

$$C^{20}H^{16}$$

se alteran fácilmente bajo la influencia de diferentes agentes químicos: en presencia de algunos esperimentan simples modificaciones isoméricas: así es que la esencia de trementina se trasforma en colofeno y terebeno bajo la influencia del ácido sulfúrico concentrado.

¿Es un simple fenómeno de contacto, como se ha indicado tanto desde hace algunos años, lo que produce en la circunstancia actual este cambio molecular, ó bien se ha formado primero entre el ácido mineral y el aceite hidrocarbonado una combinacion que el calor viene á destruir en seguida, dejando en libertad no el aceite primitivo sino productos en que los átomos están diferentemente agrupados?

M. Deville se ha detenido en esta última hipótesis; admite que en contacto del ácido, el aceite natural se divide en dos productos isoméricos, el terebeno y el canfeno; resultado que, por otra parte, nos ofrece este aceite bajo la influencia de los demás ácidos.

El sulfato de terebeno, que no presenta mas que una débil estabilidad, se destruiria bien pronto bajo la influencia del calor y la porcion que escaparia de la accion descomponente del ácido, pasaria en la destilacion: mientras que el sulfato de canfeno, mucho más estable, no se destruiría sino á una temperatura

más elevada. Pero á esta temperatura el canfeno en estado naciente esperimentaria una condensacion doble y daría orígen al colofeno.

La esperiencia confirma este modo de ver, y en efecto, los primeros productos apenas contienen mas que tereheno; por el contrario, el colofeno destila en abundancia al fin de la operacion.

Ambos productos, segun las observaciones de M. Deville, se originan en la destilacion de la colofonia, resultado importante que debe tomarse en consideracion en la discusion relativa á la formacion de las resinas.

La trasformacion del canfeno en colofeno no es un hecho aislado, y la produccion del éter y sus análogos se funda absolutamente sobre los mismos principios.

§ 1238. Todos los aceites hidrocarbonados naturales, forman con el ácido clorídrico combinaciones líquidas y cristalizadas: estas últimas destiladas sobre bases, tales como la potasa, la barita y la cal, se destruyen produciendo cloruros alcalinos: mientras que en la destilacion pasa un aceite formado de carbono y de hidrógeno, que presenta exactamente la composicion del aceite primitivo, pero constituido molecularmente de distinto modo. Así el aceite de trementina, tal como se estrae de la materia blanda que exuda de los pinos por la destilacion con agua, tiene la propiedad de desviar el plano de polarizacion á la derecha: mientras que los aceites que se sacan de la destilacion del alcanfor artificial líquido ó cristalizado sobre la cal viva, carecen enteramente de esta propiedad. Los aceites hidrocarbonados separados del ácido clorídrico con que están unidos, pueden combinarse de nuevo con este gas: los cloridratos que resultan producen, cuando se destilan en seguida sobre cal, productos de la misma composicion, pero que tienen una disposicion molecular enteramente diversa.

La esencia de trementina nos ofrece, pues, uno de los mas notables ejemplos de polimeria. Sus congéneres, esencia de limon, de cubebas, etc., tienen propiedades análogas á las que acabamos de describir.

§ 1239. En general los carburos de hidrógeno producidos artificialmente (naftaleno, benzeno, nafteno, cumeno, etc.) tienen una estabilidad mucho más considerable que los que se han producido en el seno de la vejetacion, como si estos últimos conservasen todavía el sello particular que distingue las materias que se han originado bajo la influencia de la vida.

Aun debemos aquí hacer una observacion, á saber: que los hidrógenos carbonados que acompañan á los aceites volátiles oxigenados, tienen una estabilidad más considerable que los demás. Ejemplo: cimeno, camomileno, valereno, etc.

Los carburos de hidrógeno naturales, en presencia del oxígeno y del vapor de agua contenido en la atmósfera, pueden fijar uno ú otro de estos elementos, ó los dos á la vez y producir resinas ó verdaderos hidratos. Así la mayor parte de los aceites de la familia de las labiadas tienen una composicion tal, que se los puede considerar como formados de la union del carburo

$$C^{20}H^{16}$$

con cantidades variables de agua. Las esencias de ajenjo, de cayeput, etc. presentan tambien una composicion tal, que pueden representarse por la fórmula

$$C^{20}H^{16},2HO.$$

Estos compuestos, que hasta cierto punto se ha creido poder asimilar á los alcooles, se destruyen cuando se destilan sobre ácido fosfórico anhidro, fijando este último las 2 moléculas de agua, mientras que el carburo $C^{20}H^{16}$ queda libre.

La formacion de las resinas está sin duda, unida simplemente á la existencia de estos carburos de hidrógeno, que les acompañan siempre en proporciones más ó menos grandes: sin embargo, aquí se presenta una dificultad grave sobre

la derivacion de estos productos. Segun M. Henri Rose, la colofonia, ó por mejor decir, los ácidos pínico y sílvico que contiene, resultan de una simple oxidacion de los carburos de hidrógeno contenidos en la trementina, mientras que partiendo de las análisis de MM. Dumas, Laurent, Blanchet y Sell, el carbono y el hidrógeno no se hallan en estas resinas en la misma proporcion que en el aceite de trementina. Las análisis de estos químicos parecen indicar en efecto que hay pérdida de hidrógeno y sustitucion de oxígeno.

Cuando la cantidad de oxígeno fijada es proporcional á la de hidrógeno disminuida, la resina es perfectamente neutra: asi se observa en los productos designados con el nombre de *sub-resinas*. Por el contrario, si se fija un esceso de oxígeno, la resina que se produce tiene propiedades ácidas.

Sea cualquiera el modo de derivacion que se admita, y por nuestra parte estamos dispuestos á adoptar el último, no deja de ser casi constante que el carburo de hidrógeno es el punto de partida de la formacion de estos diferentes productos.

Viendo que los carburos de hidrógeno naturales producen, bajo la influencia de los reactivos que determinan una fijacion de agua ó de oxígeno, compuestos que presentan la mayor semejanza ya con ciertos aceites volátiles oxigenados naturales, ya con las resinas, parece, en efecto, bastante racional creer que los carburos de hidrógeno son los primeros productos elaborados por el vejetal, y que los compuestos oxigenados de naturaleza semejante que los acompañan, son el resultado de una accion secundaria.

El carburo de hidrógeno

$$C^{20}H^{16}$$

puede, pues, considerarse como el centro de una multitud de compuestos que se derivan de él, ya constituyéndose molecularmente de un modo diverso, ya oxigenándose ó fijando los elementos del agua.

Asi, para no citar mas que un ejemplo, el *borneeno*

$$C^{20}H^{16}=4 \text{ vol. vap.}$$

puesto en circunstancias convenientes, fija 2 moléculas de agua y produce el *borneol*.

$$C^{20}H^{16},H^2O^2=4 \text{ vol. vap.}$$

Destilado este último sobre sustancias deshidratantes, puede restituir el agua que retiene en combinacion, dejando desprender intacto el borneeno.

Este mismo borneol sometido á influencias oxidantes, pierde el hidrógeno que arde sin ser reemplazado y dá orígen al alcanfor de las Laurineas. Yo creo que en este caso la accion se verifica sobre el carburo de hidrógeno $C^{20}H^{16}$ que perdiendo H^2 se convierte entonces en $C^{20}H^{14}$ (canfógeno, cimeno). Quedando este último unido con las 2 moléculas de agua formados constituye el alcanfor comun, y lo que prueba evidentemente que debe ser asi, es que este tratado á su vez con ácido fosfórico anhidro, le cede 2 moléculas de agua que habia fijado el borneeno, dejando desprender el carburo $C^{20}H^{16}$.

El alcanfor

$$C^{20}H^{16}O^2$$

no puede pues considerarse como un óxido del radical

$$C^{20}H^{16};$$

y en efecto, hasta ahora no ha podido producirse esta combinacion por oxidacion directa; por el contrario, todo induce á creer que es un carburo de hidrógeno hidratado.

Los carburos de hidrógeno comprendidos en la fórmula

$$C^{20}H^{16}$$

no son los únicos que nos presenta la naturaleza. Existe otro

$$C^{20}H^{14}$$

que no se diferencia del anterior mas que en 2 moléculas de hidrógeno y que puede considerarse á su vez como cabeza de la familia.

Este último, ganando H^2O^2, dá el alcanfor de las Laurineas: perdiendo H^4 y ganando O^2, produce

$$C^{20}H^{12}O^2;$$

sustancia néutra como el carburo de hidrógeno de que se deriva, que representa la composicion de las esencias de anís, de badiana, de hinojo, de estragon, de comino, etc., que son idénticas bajo el punto de vista analítico, pero cuya constitucion molecular es enteramente diversa.

Asi mientras que el producto oxigenado de las esencias de anís, de badiana, de hinojo dulce, es sólido, cristalizable y fusible solo á + 18°, el principio oxigenado de las esencias de hinojo amargo y de estragon, es líquido á − 12°. No obstante, aunque estos dos productos presentan diferencias en las propiedades físicas, dan los mismos resultados bajo la influencia de los reactivos.

La esencia de comino, líquida como la de hinojo amargo y estragon, se conduce de un modo enteramente diverso. Asi mientras que las esencias de anís y de hinojo pueden destilarse sobre hidrato de potasa calentado á 250° sin esperimentar la menor alteracion; la esencia de comino, por el contrario, puesta en las mismas circunstancias, descompone el agua del hidrato alcalino, fija su oxígeno y se trasforma en un ácido que presenta con la esencia una relacion muy sencilla. En efecto, tenemos:

Esencia de comino. . . . . $C^{20}H^{12}O^2$,
Acido cumínico. . . . . . $C^{20}H^{12}O^4$.

El ácido nítrico diluido hervido con la esencia de comino, la trasforma análogamente en ácido cumínico, suministrándole oxígeno. Con las esencias de anís, de badiana, de hinojo, de estragon, sucede otra cosa distinta: mientras que en el caso anterior 2 moléculas de oxígeno se unen al tipo

$$C^{20}H^{12}O^2$$

aqui la molécula se altera en su esencia, fraccionándose en

$$C^4H^4 + C^{16}H^8O^2,$$

C^4H^4 se quema dando ácido carbónico y ácido oxálico: $C^{16}H^8$ fija primero 2 moléculas de oxígeno produciendo un líquido oleoso, pesado, análogo al hidruro de salicilo y á la esencia de almendras amargas; despues este último absorve á su vez 2 moléculas de oxígeno, dando un producto sólido cristalizable: el ácido anísico.

Hay, pues, tres productos sucesivos:

$$C^{16}H^8O^2,$$
$$C^{16}H^8O^4,$$
$$C^{16}H^8O^6,$$
$$C^{16}H^8O^6,$$

que nos presentan fenómenos de oxidacion análogos á los que nos ofrecen los cuerpos de naturaleza mineral.

Si al mismo tiempo que el carburo de hidrógeno $C^{20}H^{14}$ pierde H^2 y gana O^2, fija además oxígeno; entonces el producto presenta los caractéres que distinguen á los ácidos.

Asi es que la esencia de clavo que puede considerarse como derivada, lo mismo que los productos anteriores, del carburo $C^{20}H^{14}$, presenta todos los caractéres de un verdadero ácido.

Las esencias de comino y de clavo provienen ambas de semillas de plantas que pertenecen á la misma familia, la de las umbelíferas, y no difieren una de otra mas que en 2 moléculas de oxígeno. En efecto, tenemos:

Esencia de comino. . . . . $C^{20}H^{12}O^2$,
Esencia de clavo (ácido cariofílico) . . . . $C^{20}H^{12}O^4$.

La primera como hemos visto antes, puede fijar 2 moléculas de oxígeno bajo la influencia del ácido nítrico débil, del ácido crómico, del hidrato de potasa y produce una sustancia cristalina ácida, isomérica del ácido cariofílico y que pre-

senta además la misma capacidad de saturacion que este último, pero que difiere de él esencialmente por los caractéres físicos y químicos. Lo que sobre todo sirve para diferenciar estos dos productos, es la resistencia que presenta el ácido cumínico á los agentes de oxidacion, mientras que el ácido cariofílico se fracciona con suma facilidad bajo las mismas influencias para resolverse en compuestos muy simples; así es que el ácido nítrico aun diluido obra con violencia sobre este producto, dando una abundante cristalizacion de ácido oxálico.

La isomería, esta propiedad tan curiosa que nos es enteramente desconocida en su esencia, se halla á cada paso en los aceites volátiles: el exámen comparativo de las propiedades físicas de estas especies de productos, nos conducirá, sin duda, á resultados importantes, pero que sería difícil de prever no habiéndose emprendido hasta el dia ninguna investigacion con este objeto.

Los grupos $C^{36}H^{8}O^{2}$ y $C^{14}H^{6}O^{2}$ que constituyen los tipos de las séries cinámica y benzóica, se derivan, quizá tambien, de hidrógenos carbonados, cuya composicion es $C^{18}H^{10}$ y $C^{14}H^{8}$. Tal vez se deriven asimismo de hidrógenos carbonados poliméricos $C^{12}H^{6}$ y $C^{16}H^{8}$, unidos á 1 equivalente de óxido de carbono; pero estas son meras especulaciones que no deben detenernos por más tiempo.

§ 1240. La esperiencia nos enseña que á medida que el oxígeno se aumenta en un compuesto, el punto de ebulicion se eleva y la estabilidad disminuye: así el carburo de hidrógeno $C^{20}H^{14}$ hierve á 165°: las esencias de comino y de anís que no difieren de él mas que por la sustitucion de 2 moléculas de oxígeno á 2 de hidrógeno, no entran en ebulicion hasta la temperatura de 225 á 228°. La esencia de clavo que contiene dos moléculas de oxígeno mas que estas últimas, hierve á una temperatura más elevada, hácia los 255 á 260°. Cuando en vez de sustituirse el oxígeno hay agua que se fija, el punto de ebulicion se eleva todavía, aunque menos que en el caso anterior: así mientras que los cuerpos del grupo

$$C^{20}H^{12}O^{2}=4 \text{ vol. vap.}$$

hierven á una temperatura de 225 á 228°, el alcanfor que puede considerarse por algunas de sus reacciones como perteneciente á la misma familia y que estará entonces representado por la fórmula

$$C^{20}H^{14},H^{2}O^{2}=4 \text{ vol. vap.}$$

hierve á 204°.

Sometiendo un aceite volátil á la destilacion, se vé variar su punto de ebulicion de un modo muy notable, lo que se esplica fácilmente siendo el producto natural casi siempre una mezcla en proporciones variables de diversas sustancias, desigualmente volátiles. Pero cuando se han aislado los diversos principios volátiles que constituyen un aceite esencial, se encuentra que estos últimos presentan variaciones por lo comun bastante notables en su punto de ebulicion: este se eleva gradualmente, y se obtiene casi siempre un resíduo oscuro, viscoso, más ó menos abundante. Operando esta destilacion en una corriente de hidrógeno ó de ácido carbónico, no se observan grandes variaciones en su punto de ebulicion, la esencia apenas toma color y el resíduo es casi insignificante. El aire interviene, pues, en esta especie de destilaciones, produciendo oxígeno que modifica la materia oleosa. Pero no siempre sucede así y cuando se analiza el aceite que ha destilado á diversas temperaturas, se encuentra frecuentemente una composicion idéntica, lo que parece indicar que el calor produce en esta especie de compuestos trasformaciones poliméricas.

El género hidrocarburo que acabamos de examinar sucintamente, es sin contradiccion uno de los más importantes de la gran familia de los aceites esenciales, porque por una parte la naturaleza nos lo presenta en abundancia y por otra está acompañado de productos que ofrecen siempre con los compuestos que le constituyen relaciones muy sencillas y que deben derivarse de ellos, sea por

sustitucion ó por fijacion del agua ó tambien por la pérdida de un cierto número de equivalentes de carbono é hidrógeno. Hasta ahora no ha podido demostrarse bien claramente la derivacion de estos productos, salvo en algunos casos muy raros (ej. hidruros de cinamilo y de benzoilo): pero es preciso confesar que se han hecho pocas investigaciones en este sentido.

Vamos á examinar ahora algunos aceites esenciales que pertenecen á los grupos siguientes, estudiándolos brevemente.

ALCANFOR.

§ 1241. De ciertos *Laurus* y especialmente del *Laurus camphora* que crece en abundancia en el Japon, se saca un aceite esencial concreto, dotado de un olor enteramente especial y á que se dá el nombre de *alcanfor*. Basta para estraerle cortar el leño en pedacitos que se introducen con agua en una cucúrbita, sobre la que se pone un capitel guarnecido de paja de arroz. Destilando este líquido, los vapores de agua arrastran consigo al alcanfor que viene á adherirse á las cuerdas que están tendidas en el interior; de este modo se obtiene el alcanfor en bruto. Para purificarle se introduce en grandes frascos de vidrio de fondo plano análogos á los que sirven para la sublimacion de la sal amoniaco. Bajo la influencia de una débil elevacion de temperatura, el alcanfor se reduce á vapores que vienen á condensarse contra las paredes frias de la redoma, sobre las que toman la forma de panes semiesféricos, como corren en el comercio.

Aunque dotado de una débil tension, el alcanfor esparce un olor muy fuerte á la temperatura ordinaria: cuando se conserva en vasijas tapadas la porcion de la materia que se halla en contacto con las paredes fuertemente iluminadas, se volatiliza y viene á condensarse sobre las partes que quedan en la sombra en forma de cristales brillantes sumamente limpios.

El alcanfor se funde á 175° y hierve á 205. Su densidad es 0,986, la de su vapor es igual á 5,32. Es un cuerpo sumamente elástico, lo cual hace difícil su pulverizacion. Para reducirle á polvo es necesario humedecerle con un poco de alcool. Apenas es soluble en agua pero se disuelve en proporcion considerable en alcool, el espíritu de madera, el ácido acético, el éter comun y los éteres compuestos. Se inflama aproximándole un cuerpo encendido y arde con una llama blanca fuliginosa.

Dirijiendo los vapores de alcanfor sobre torneaduras de hierro calentadas hasta el rojo, se obtienen diversos productos en cuyo número figura el benzeno.

El cloro y el bromo le atacan difícilmente. El percloruro de fósforo le ataca con auxilio del calor, y dá productos que no están perfectamente conocidos.

El alcanfor absorve el gas clorídrico y se trasforma en un líquido incoloro que resulta de la union de equivalentes iguales de ambos cuerpos. El agua destruye fácilmente esta combinacion y deja en libertad el alcanfor.

Las disoluciones alcalinas, aunque sean concentradas, no ejercen ninguna accion sobre el alcanfor en frio ó en caliente. Haciendo pasar su vapor sobre cal potasada, calentado á 400°, el alcanfor fija 2 equivalentes de agua y se trasforma en un ácido que se une á la base alcalina: se dá á este ácido el nombre de *ácido canfólico*. Su produccion se esplica por medio de la ecuacion siguiente:

$$\underbrace{C^{20}H^{16}O^{2}}_{\text{Alcanfor.}}+2HO=\underbrace{C^{20}H^{18}O^{4}}_{\text{Ac. canfólico.}}$$

Poniendo en digestion alcanfor con dos ó tres veces su peso de ácido sulfúrico en su máximum de concentracion á la temperatura de 100° por espacio de muchas horas, y echando al cabo de este tiempo agua sobre la mezcla, viene á nadar en la superficie del licor ácido un aceite néutro que tiene la

misma composicion y el mismo estado de condensacion que el alcanfor.

El ácido azótico disuelve el alcanfor en frio y le abandona cuando se diluye en agua: á la temperatura de la ebulicion le ataca, se desprenden vapores rutilantes y si se ha prolongado suficientemente la accion, se obtiene una masa cristalina ácida á que se dá el nombre de *ácido canfórico*.

Para separar este producto de la porcion de alcanfor que no ha esperimentado alteracion, se disuelve en carbonato de potasa, se filtra el líquido, que se descompone en seguida con ácido azótico, por último, se completa su purificacion por medio de cristalizaciones en alcool.

La formacion del ácido canfórico se esplica por una oxidacion del alcanfor: en efecto, tenemos:

$$C^{20}H^{16}O^{2}+6O=C^{20}H^{16}O^{8}=C^{20}H^{14}O^{6},2HO.$$

El ácido canfórico es un ácido bibásico. Por su reaccion sobre el alcool, dá orígen á dos productos: uno ácido á que se dá el nombre de *ácido canfovínico*, otro néutro conocido con el nombre de *éter canfórico*. Ambos pueden representarse por las dos fórmulas siguientes:

Acido canfovínico	$C^{20}H^{14}O^{6},C^{4}H^{5}O,HO$
Etér canfórico.	$C^{20}H^{14}O^{6},2C^{4}H^{5}O$

Sometido á la accion del calor, el ácido canfórico pierde su agua de combinacion y se convierte en ácido canfórico anhidro.

La composicion del alcanfor se espresa por la fórmula:

$$C^{20}H^{16}O^{2}=4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1242. Exuda del *Dryolanops camphora* un líquido viscoso, que contiene una sustancia cristalizable dotada de propiedades análogas á las del alcanfor. Este producto que viene de Borneo y de Sumatra bajo la forma de pedacitos cristalinos y trasparentes, puede fácilmente purificarse por sublimacion.

La composicion de este producto se representa por la fórmula:

$$C^{20}H^{18}O^{2}.$$

Se vé que este cuerpo no se diferencia del alcanfor mas que en 2 equivalentes más de hidrógeno. Puede trasformarse en alcanfor bajo influencias oxidantes y especialmente bajo la del ácido azótico, quemando este oxígeno los dos equivalentes mas de hidrógeno. Destilado sobre ácido fosfórico anhidro, el alcanfor de Borneo pierde 2 equivalentes de agua y se trasforma en un carburo de hidrógeno

$$C^{20}H^{16}$$

isomérico de la esencia de trementina: este mismo carburo de hidrógeno que se designa con el nombre de *borneeno*, se encuentra en el producto bruto. El alcanfor de Borneo, como el de las Lauríneas, se trasforma en ácido canfórico por una ebulicion suficientemente prolongada con el ácido azótico del comercio.

§ 1243. Muchos aceites volátiles de la familia de las labiadas, dejan depositar, sea espontáneamente, sea por enfriamiento, un estearopteno que tiene todas las propiedades químicas del alcanfor, y que solo se diferencia de él por la accion que ejerce sobre la luz polarizada.

Tambien muchas plantas producen, destilándolas con agua, aceites volátiles concretos que presentan las más manifiestas analogías con el alcanfor.

ESENCIA DE MENTA.

§ 1244. Sometiendo á la accion del frio la esencia de menta piperita de América, deja depositar un estearopteno que se purifica por espresion entre papeles de estraza. Estos cristales son incoloros, tienen la forma de prismas, se funden á 25° y se volatilizan sin descomposicion á la temperatura de 208.

La densidad de su vapor es igual á 5,82. Estos cristales, que son insolu-

bles en agua, se disuelven fácilmente en alcool, espíritu de madera, éter y sulfuro de carbono.

La esencia de menta concreta, absorve mucho gas clorídrico y se trasforma en un líquido espeso que descompone el agua dejando en libertad la esencia no alterada. El ácido azótico le ataca produciendo un ácido cuya composicion no es conocida.

Destilada sobre ácido fosfórico anhidro la esencia de menta, se fracciona en agua y en un carburo de hidrógeno á que se dá el nombre de *menteno*. La formacion de este producto se esplica fácilmente por la ecuacion:

$$C^{20}H^{20}O^2=2HO+C^{20}H^{18}.$$

El percloruro de fósforo ataca vivamente la esencia de menta concreta, destila un líquido oleoso, de color ambarino que se purifica por una nueva destilacion sobre percloruro de fósforo, por lociones en agua y rectificándole sobre cloruro de cálcio.

La formacion de este producto que se designa con el nombre de *cloromenteno*, se esplica por medio de la ecuacion

$$C^{20}H^{20}O^2+PhCl^5=PhCl^3O^2+ClH+C^{20}H^{19}Cl.$$

La composicion de la esencia de menta concreta, se representa por la fórmula

$$C^{20}H^{20}O^2=4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1245. El menteno obtenido por la accion recíproca de la esencia y del ácido fosfórico anhidro, es un aceite muy claro, incoloro, que arde con una llama viva y ligeramente fuliginosa y hierve á 165 grados. He encontrado este producto en los aceites que se forman en la destilacion de la turba y de los esquisitos acompañado de otros carburos de hidrógeno, homólogos que pertenecen á la série del acrilo

$$C^{12}H^{10}=4 \text{ vol. vap.}$$

y que son probablemente homólogos de este compuesto.

ESENCIA DE CEDRO.

§ 1246. La esencia de cedro en bruto contiene un aceite y una materia cristalizable, ambos volátiles, que pueden separarse por destilacion.

La materia sólida purificada por espresion y cristalizacion en alcool, afecta la forma de agujas de un lustre brillante y sedoso. Su olor aromático se parece al del leño de cedro: su sabor es urente. Se funde á 74°, se disuelve en débil proporcion en el agua y en considerable cantidad en el alcool.

La análisis y la densidad de vapor de esta sustancia, conducen á la fórmula:

$$C^{32}H^{26}O^2=4 \text{ vol. vap.}$$

El líquido es un carburo de hidrógeno designado con el nombre de *cedreno*, cuya composicion, que se espresa por la fórmula

$$C^{32}H^{24}=4 \text{ vol. vap.}$$

nos demuestra que no difiere de la parte cristalizada que llamamos *cedrol*, mas que en 2 equivalentes de agua.

ESENCIA DE TOMILLO.—HIDRATO DE TIMILO.—TIMOL.

§ 1247. Esta sustancia constituye la parte oxigenada de la esencia de tomillo en la que acompaña á un carburo de hidrógeno isomérico de la esencia de trementina y á que se dá el nombre de *timeno*.

El hidrato de *timilo* del que se debe un completo estudio á M. Lalemand, entra casi por mitad en la composicion de la esencia de tomillo en el seno de la cual se deposita algunas veces en forma de prismas romboidales oblícuos. Tiene un olor de tomillo más dulce y suave que la esencia en bruto: su sabor picante se parece algo al de la pimienta. Se funde á 44° y hierve á 230. Es

muy soluble en alcool y éter: el agua no disuelve mas que pequeñas porciones de él.

El hidrato de timilo, néutro á los papeles reactivos, se disuelve, no obstante, como el hidrato de fenilo, del que es homólogo, en una lejía concentrada de potasa ó de sosa. Tambien se disuelve con auxilio de un calor suave en ácido sulfúrico concentrado, formando un ácido copulado.

La composicion del hidrato de timilo, se espresa por la fórmula:

$$C^{20}H^{14}O^{2}=4 \text{ vol. vap.}$$

Bajo la influencia de los agentes oxidantes, tales como el ácido crómico ó bien de una mezcla de ácido sulfúrico y de peróxido de manganeso, el hidrato de timilo se trasforma en un homólogo de la quinona. Este producto se obtiene puro por cristalizaciones en una mezcla de alcool y éter: se presenta en forma de láminas cuadrangulares de color amarillo naranjado, muy brillantes y de olor aromático parecido al del yodo. Sus cristales se funden á 48° y destilan á 235.

La composicion de este producto se espresa por la fórmula:

$$C^{24}H^{16}O^{4}.$$

Sometido á la accion de los cuerpos reductores, fija 2 equivalentes de hidrógeno y se trasforma en un producto que cristaliza en prismitas incoloros, poco solubles en agua, muy solubles en alcool y éter, homólogo de la hidroquinina. Este compuesto designado con el nombre *timoilol* se representa por la fórmula:

$$C^{24}H^{18}O^{4}.$$

Mezcladas ambas sustancias en pesos iguales, dan un líquido de color rojo intenso que por enfriamiento deja depositar hermosos cristales prismáticos de un tinte violado por trasmision, y que por reflexion presentan reflejos metálicos semejantes á los de las álas de cantáridas.

La esencia de alcarabea parece contener un cuerpo análogo al anterior.

ACEITE DE CLAVO.

§ 1248. Se obtiene por la destilacion con agua de los clavos de especia, una esencia dotada de un olor característico y de un sabor cáustico, que contiene dos sustancias distintas. Una de ellas se combina directamente con las bases, forma compuestos cristalinos bien definidos y presenta todos los caractéres de un verdadero ácido. La segunda es completamente néutra y posée exáctamente la composicion de las esencias de trementina y de limon.

La separacion de estos productos se efectúa muy bien destilando el aceite bruto con una disolucion de potasa ó de sosa cáusticas. Se condensa en el recipiente agua sobre la que nadan gotas oleoginosas que constituyen el aceite indiferente. Filtrado el resíduo de la destilacion, deja depositar una masa cristalina formada de agujas blancas y brillantes de que se separa el aceite ácido añadiéndole un ácido mineral, y por último se purifica destilándole en una corriente de ácido carbónico.

Purificado asi el aceite á que se dá el nombre de *ácido eugénico* es un líquido incoloro, oleoginoso que enrojece el tornasol, que tiene un sabor ácre y urente y un fuerte olor de clavo. Su densidad es 1,079. Hierve á 243°. Forma con la potasa, la sosa, el amoniaco y la barita, combinaciones cristalizadas.

La análisis de este producto conduce á la fórmula:

$$C^{20}H^{12}O^{4}$$

lo que hace de él un isomérico del acido cumínico, presentando este compuesto, respecto del último, una relacion análoga á la que se observa entre el hidruro de salicilo y el ácido benzóico. Pero cuando se examina el aceite ácido sacado de la esencia de clavo, se reconoce bien pronto que no existe entre esta sustancia y el ácido cumínico sino una simple relacion de isomeria y nada mas.

La pimienta de la Jamaica produce, destilándola con agua, un aceite complejo formado de un carburo de hidrógeno y de un aceite ácido que presentan exáctamente uno y otro la composicion del aceite indiferente y del aceite estraido del clavo.

ESENCIA DE ANÍS.

§ 1249. Este aceite que se estrae de las semillas de anís (*pimpinella anisum*) se encuentra en el comercio en forma de una masa concreta compuesta de láminas cristalinas, cuando la temperatura es inferior á 18°: cuando es superior á este término, presenta el estado líquido.

La purificacion de este producto es sumamente sencilla: basta, en efecto, estrujarle entre papeles de estraza hasta que no deje mancha en ellos, y tratar en seguida la esencia con alcool de 0,85 que la disuelve. Haciéndola sufrir dos ó tres cristalizaciones en este vehículo, se obtiene una sustancia perfectamente pura que tiene los caractéres siguientes:

Se presenta en forma de láminas blancas, muy brillantes: su peso específico es casi igual al del agua, tiene olor de anís más débil y suave que el del aceite bruto.

Es muy friable, sobre todo á 0° y á temperaturas inferiores: se funde á 18° y hierve regularmente á 222, temperatura á la que se volatiliza enteramente no esperimentando más que una alteracion insensible. Su sabor presenta una anomalía enteramente semejante á la que me han ofrecido los ácidos del grupo fórmico.

Espuesto por mucho tiempo al contacto del oxígeno ó del aire seco ó húmedo, este aceite no esperimenta alteracion cuando está sólido; pero en estado líquido se altera gradualmente y acaba por perder la propiedad de cristalizar. Prolongando la esperiencia por dos años, M. Teodoro de Saussure ha demostrado que acaba por resinificarse.

El cloro y el bromo obran con energía sobre esta sustancia dando orígen á productos que se derivan de la esencia por sustitucion. Los que produce el bromo son cristalizables.

El ácido nítrico obrando sobre la esencia de anís concreta, produce, segun su grado de concentracion, productos variables por su naturaleza, composicion y propiedades.

Empleando el ácido nítrico fumante, y aun el ácido de concentracion superior á 36°, resulta una accion de las más vivas: cuando se eleva un poco la temperatura de la mezcla, se desprenden abundantes vapores rutilantes y se obtiene, pero no siempre, aunque se someta á estas condiciones, una sustancia amarilla resinoidea, que parece derivarse de la esencia de anís por una sustitucion de vapor nitroso al hidrógeno. Si en vez de emplear ácido nítrico concentrado como el anterior, se hace uso de ácido de 34 á 36°, resulta tambien una accion muy viva: la esencia se trasforma bien pronto en una sustancia oleosa rojiza, mucho más pesada que el agua; por la accion prolongada del ácido nítrico toda la materia oleosa desaparece y si en esta época se echa agua sobre el líquido ácido, se depositan bien pronto copos amarillos abundantes que constituyen un nuevo ácido azoado de que hablaremos luego.

Cuando se hace uso del ácido nítrico de una densidad de 23 á 24 grados, resulta una accion mucho menos viva que en los dos casos anteriores. En esta reaccion se forman dos productos: un líquido rojizo pesado, de que hemos hablado antes, y un nuevo ácido privado de azoe, cristalizable en largas y hermosas agujas, volátil sin descomposicion y que se coloca naturalmente por el conjunto de sus caractéres al lado de los ácidos benzóico, cinámico y salicílico.

Por último, empleando ácido nítrico aun más débil que el anterior, el aceite rojo pesado se convierte en producto principal. Lavando este aceite repeti-

das veces con agua destilada, á fin de privarle de la mayor parte del ácido nítrico que retiene con bastante tenacidad, y sometiéndole á una destilacion bien conducida, se obtiene por resíduo, en el vaso destilatorio, una débil cantidad de una materia carbonosa: el producto condensado en el recipiente contiene dos sustancias distintas: una, sólida y cristalizable, presenta exáctamente la composicion del ácido anísico, cuyas propiedades, por otra parte, posée; la otra, líquida, de color rojizo, pesada y bastante fluida, no difiere de aquella mas que por una menor proporcion de oxígeno. La separacion de estos productos es fácil de efectuar por medio de una lejía débil de potasa, que no disuelve mas que el ácido anísico en frio y deja intacto el aceite. Este último, lavado muchas veces con agua fria y despues sometido á dos ó tres rectificaciones bien conducidas, puede obtenerse perfectamente puro. Por su composicion y propiedades este aceite presenta todos los caractéres de una aldehida, por cuya razon le he designado con el nombre de *hidruro de anisilo* ó de *aldehida anísica*: su historia está enteramente fundada en la de la aldehida benzóica.

Los diferentes productos que se forman en esta reaccion, pueden representarse por las formulas:

Hidruro de anisilo.	$C^{16}H^{8}O^{4}$
Acido anísico.. . . . . ,	$C^{16}H^{8}O^{6}$
Acido nitranísico..	$C^{16}H^{7}(AzO)^{4}O^{6}$

ESENCIAS SULFURADAS.

§ 1250. Cuando se destilan con agua los bulbos de ajo (*Allium sativum*) las simientes de mostaza negra (*sinapis nigra*), las de berros, los rábanos, la coclearia, las flores de capuchina, etc., se obtienen aceites volátiles de olor fuerte y desagradable, que contienen azufre. Estos aceites se separan en dos grupos, unos que tienen una composicion ternaria como la esencia de ajo y sus análogos, y constan simplemente de carbono, hidrógeno y azufre; otros contienen además azoe: tales son las esencias de mostaza, de rábano, de coclearia. Estos productos, como todos los demás aceites esenciales, se obtienen destilando con agua las partes vejetales que los contienen: se purifican poniéndolos en digestion sobre cloruro de cálcio y rectificándolos. Pueden reproducirse artificialmente; y son éteres que se derivan de un alcool particular bien definido, que hemos descubierto recientemente M. Hofmann y yo, y designado con el nombre de alcool acrílico. La esencia de ajo es el monosulfuro, y la de mostaza el sulfocianuro de esta série. Estos productos presentan curiosas propiedades: asi es que la esencia de mostaza cuando se mezcla con una disolucion acuosa de amoniaco, produce una sustancia concreta dotada de propiedades básicas, designada con el nombre de *tiosinnamina*, que se trasforma bajo la influencia del óxido de mercurio en un álcali más enérgico á que se dá el nombre de *sinnamina*.

La trasformacion de la esencia de mostaza en tiosinnamina y la conversion posterior de esta última en sinnamina, puede espresarse por medio de las ecuaciones siguientes:

$$\underbrace{C^{8}H^{5}AzS^{2}}_{\text{Es. de mostaza.}}+AzH^{3}=\underbrace{C^{8}H^{8}Az^{2}S^{2}}_{\text{Tiosinnamina.}}$$

$$\underbrace{C^{8}H^{8}Az^{2}S^{2}}_{\text{Tiosinnamina.}}+2PbO=2PbS+2HO+\underbrace{C^{8}H^{6}Az^{2}}_{\text{Sinnamina.}}$$

Este mismo aceite de mostaza se trasforma hirviéndole con agua é hidrato de protóxido de plomo en un compuesto dotado de propiedades alcalinas, que se designa con el nombre de *sinapolina* y que no es mas que la *diacrilurea*.

RESINAS.

§ 1251. Con este nombre se designan productos que se encuentran en casi todos los vejetales, ya en proporciones insignificantes, ya en cantidades bastante notables para que puedan esplotarse ventajosamente para las necesidades industriales.

Dos métodos pueden ponerse en práctica para estraer las resinas de los vejetales que las contienen en cantidad algo notable. El primero consiste en sacarlas de estos vejetales, ya por medio de aberturas accidentales ó haciendo incisiones. De este modo fluye una mezcla de aceite volátil y de resina en proporcion variable. Generalmente este producto, que es bastante flnido en el momento en que empieza á correr, se espesa con el tiempo, sea á consecuencia de la volatilizacion del aceite esencial ó por su resinificacion. En todo caso nada más sencillo que separar el aceite esencial de la materia resinosa: basta para ello destilarle con agua en un alambique, los vapores de este líquido arrastran el aceite volátil mientras que queda por resíduo la resina.

El segundo método consiste en reducir la materia leñosa á pedacitos muy pequeños y apurarla con alcool hirviendo. Destilando en seguida esta mezcla se separa el alcool, mientras que la resina queda en forma de una masa fundida que se solidifica por enfriamiento.

§ 1252. Cuando están puras las resinas, carecen generalmente de olor y sabor. Son sólidas, fijas, algunas veces incoloras, mas generalmente teñidas de amarillo ó pardo. Insolubles en agua, se disuelven fácilmente en alcool concentrado é hirviendo y tambien en el éter y los aceites grasos volátiles. Rara vez se separan de sus disoluciones en estado de cristales, y en este caso sus formas no están claramente determinadas.

Las resinas se conducen unas veces como ácidos, y en este caso obran como ácidos débiles; otras son completamente néutras.

Sometidas á la accion del calor en vasijas tapadas, se descomponen dando orígen á gases carburados y á productos líquidos de composicion variable; dejan además un resíduo de carbon más ó menos considerable. Calentadas al aire libre arden con una llama rojiza esparciendo espesos humos negros. Cuando el oxígeno y el aire están secos, no ejercen ninguna accion en frio sobre la mayor parte de las resinas: hay, no obstante, algunas que pueden absorver este gas, modificándose de un modo notable como sucede con la resina copal, que despues de una larga esposicion al aire, adquiere una solubilidad que antes no tenia. El azufre y el fósforo se unen por fusion con un gran número de resinas.

El cloro y el bromo parecen obrar sobre la mayor parte de las resinas, dando orígen á productos derivados por sustitucion; por lo demás, esta accion se ha estudiado poco hasta ahora.

El ácido sulfúrico concentrado disuelve en frio la mayor parte de las resinas sin alterarlas. La disolucion tiene un color rojo ó pardo: añadiéndole agua, se separa la resina no alterada. Si se opera en caliente, la resina se descompone, se desprenden ácidos sulfuroso y carbónico y se obtiene una sustancia astringente que tiene propiedades análogas á las del tanino y á la que, por esta razon, dió M. Hatchet el nombre de *tanino artificial.*

El ácido azótico ataca un gran número de resinas sobre todo cuando está hirviendo, se desprenden vapores rutilantes y se obtienen productos azoados de naturaleza resinosa que se disuelven en los álcalis: en algunos casos se produce ácido oxálico.

Los ácidos acético y clorídrico concentrados, disuelven las resinas en débil proporcion. Añadiendo agua, estas disoluciones se vuelven lechosas en razon de la precipitacion de la resina que se halla muy dividida.

La mayor parte de las resinas se disuelven en una disolucion de potasa ó

sosa: la evaporacion separa productos de aspecto gomoso que se redisuelven en agua, sobre todo con auxilio del calor.

Las resinas en bruto son, en general, mezclas de muchos principios inmediatos, dotados de propiedades especiales, y de aceites volátiles. Estos últimos se separan fácilmente destilándolos con agua.

Las resinas están acompañadas algunas veces de productos de naturaleza gomosa, tales como el euforbio, la goma guta, etc.; entonces se designan con el nombre de *gomo-resinas.*

Se dá el nombre de *bálsamos* á los productos resinosos que contienen además ácidos benzóico ó cinámico.

Como existen comunmente relaciones de composicion bastante sencillas entre las materias resinosas y los aceites volátiles que los acompañan, muchos químicos han llegado á admitir que las resinas se derivaban de estos últimos por oxidacion. Otros creen que el aceite esencial perdiendo cierta porcion de hidrógeno, pasa al estado de agua y fija además una proporcion mas considerable que la equivalente al hidrógeno quitado. Hasta ahora esta cuestion no se ha resuelto satisfactoriamente.

BARNICES.

§ 1253. Las resinas se emplean en la fabricacion de barnices: en efecto, estos no son mas que disoluciones de principios resinosos en ciertos escipientes, que estendidos en capas delgadas sobre cuerpos sólidos, comunican á su superficie un brillo vítreo.

Los líquidos empleados para la preparacion de los barnices, son alcool, aceites volátiles y aceites fijos. De aqui tres especies designadas con los nombres de barnices de *alcool*, de *esencia* y *grasos*. Los primeros son muy secantes y en general los menos sólidos, los últimos son glutinosos, tardan mucho en secarse; pero en cambio son los más resistentes cuando se han secado convenientemente.

Para que los barnices sean de buena calidad, deben tener las propiedades siguientes:

1.° Despues de secos deben quedar brillantes.

2.° Deben adherirse íntimamente á la superficie de los cuerpos sobre que se aplican y por consiguiente no saltar.

3.° Deben conservar estas cualidades por muchos años, sin tomar color ni perder su brillo.

4.° Deben secarse con la mayor prontitud posible sin que la dureza de la película resinosa disminuya.

La mayor parte de las resinas pueden emplearse directamente en la preparacion de los barnices: hay algunas, no obstante, que deben someterse á operaciones preliminares destinadas á aumentar su solubilidad; tal es el caso de la resina laca y de la resina copal. No entraremos, respecto de estos barnices, en ningun detalle que nos alejaria de nuestro propósito: por otra parte, insistiremos sobre esta cuestion en el curso de Química aplicada.

LECCION QUINCUAGÉSIMA-OCTAVA.

CARBUROS DE HIDRÓGENO.

Algunas palabras sobre los carburos de hidrógeno homólogos del gas oleificante.=Exámen de los diferentes carburos de hidrógeno sacados del aceite de brea de ulla.=Benceno.—Hidrato de fenilo.—Tolueno.—Xileno.—Cumeno.—Cimeno.=Principios derivados de estos diferentes carburos de hidrógeno.—Naftalena.—Cinnameno.—Radicales de los diferentes alcooles.—Métodos de M. Frankland y de M. Kolbe para aislar estos diferentes productos.—Combinaciones sulfúricas que contienen el gas de los pantanos y sus diferentes homólogos.—Carburos de hidrógeno considerados como los ejes de los diversos alcooles.

CARBUROS DE HIDRÓGENO.

§ 1254. En la primera parte de estas lecciones, hemos dicho que el carbono formaba con el hidrógeno combinaciones definidas muy variadas, y hemos dado á conocer dos métodos generales que permiten realizar la formacion de un gran número de estos productos. En esta leccion vamos á examinar detalladamente algunos de estos compuestos, ciñéndonos á los mas importantes y haciendo resaltar los curiosos ejemplos de isoméria ó de homologia que presentan entre sí.

Ya hemos hecho observar que el carbono y el hidrógeno forman uniéndose equivalente á equivalente una série muy numerosa de compuestos, de los que el primer término

$$C^2H^2$$

designado con el nombre de *metileno* no ha podido obtenerse hasta ahora en estado de pureza. Los diversos compuestos de este grupo pueden obtenerse por la accion de los cuerpos ávidos de agua, tales como los ácidos sulfúrico y fosfórico, sobre el alcool y sus homólogos; y es muy notable, segun resulta de las recientes investigaciones de M. Berthelot, que estos carburos de hidrógeno agitados por cierto tiempo con ácido sulfúrico, pueden reproducir los alcooles de que se derivan. Asi es que por medio del gas oleificante y del propileno, han podido reproducirse los alcooles vínico y propílico.

No insistiremos sobre estos compuestos, de los que el mas importante

$$C^4H^4$$

se ha descrito minuciosamente en la primera parte de este Curso; nos contentaremos con insertar en el cuadro siguiente los nombres de estos compuestos y sus equivalentes, el estado que presentan á la temperatura y presion ordinarias y su punto de ebulicion cuando están líquidos ó sólidos.

NOMBRE DE LA SUSTANCIA.	EQUIVALENTE.	PUNTO DE EBULICION.
Metileno	?	?
Gas oleificante.	C^4H^4 . . .	gaseoso.
Propileno.	C^6H^6 . . .	gaseoso.
Butileno.	C^8H^8 . . .	condensable á algunos grados bajo cero.
Amileno	$C^{10}H^{10}$ . .	líquido á + 35°
Oleeno.	$C^{12}H^{12}$ . .	» + 55°
Oenantileno..	$C^{14}H^{14}$ . .	» ?
Caprileno.	$C^{16}H^{16}$ . .	» 125°
Elaeno.	$C^{18}H^{18}$ . .	» 140°
Paramileno.	$C^{20}H^{20}$ . .	» 160°
Ceteno.	$C^{32}H^{32}$ . .	» 260°
Ceroteno..	$C^{54}H^{54}$ . .	sólido ?
Meliseno..	$C^{60}H^{60}$ . .	» ?

§ 1255. La naturaleza nos suministra un gran número de carburos de hidrógeno, cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{10}H^8.$$

Estos compuestos, que se encuentran en las diferentes partes de un gran número de vejetales, presentan no solamente la misma composicion en centésimas, sino tambien la misma densidad en forma gaseosa; no trataremos de su historia, que hemos trazado de un modo bastante completo en la leccion anterior. Lo mismo sucede con el carburo de hidrógeno

$$C^{20}H^{14}.$$

Nos ocuparemos particularmente en esta de los carburos de hidrógeno homólogos que se encuentran en el aceite volátil procedente de la destilacion de la brea de ulla, productos que se emplean con ventaja desde hace algunos años en el alumbrado, quemándolos en aparatos convenientemente dispuestos. El mas importante de estos compuestos es el benceno, y sobre él fijaremos más particularmente nuestra atencion, indicando en seguida sucintamente las analogías que presentan con este compuesto sus diferentes homólogos.

BENCINA Ó BENCENO.

§ 1256. Cuando se hacen pasar vapores de ácido benzóico cristalizado por cal viva ó limadura de hierro calentada hasta el rojo oscuro, este acido se fracciona en ácido carbónico y en un aceite incoloro perfectamente claro, formado de carbono é hidrógeno, al que recordando su orígen se ha dado el nombre de *bencina* ó *benceno.*

Este benceno, cuyo modo de generacion es muy sencillo, puede espresarse por medio de la ecuacion:

$$\underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Ac. benzóico.}} = 2CO^2 + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benceno.}}$$

Parece formarse en una porcion de circunstancias: asi es que se le vé producirse en la descomposicion de las materias grasas por el calor, en la destilacion de la ulla, en la descomposicion de los vapores de alcool y de ácido acético, á la temperatura del rojo oscuro.

La descomposicion del ácido benzóico, dá el medio más cómodo de obtener la bencina perfectamente pura. Para ello se introduce una mezcla íntima de 1 parte de ácido benzóico y de 3 de cal apagada en una retorta de vidrio que se calienta hasta el rojo oscuro: bien pronto se desprenden vapores incoloros que

pueden condensarse en un recipiente enfriado. Se agita el producto de la destilacion con un poco de potasa, á fin de disolver una pequeña cantidad de ácido benzóico, que podria ser arrastrada. En seguida se deseca el producto sobre cloruro de cálcio y despues se rectifica en baño de maría.

Tambien puede sacarse una gran cantidad de benceno del aceite de brea de ulla, destilando este líquido en baño de maría y apartando las porciones que bierven entre 80 y 90°. Volviendo á destilar este producto, se separa una gran cantidad de un líquido que bierve entre 82 y 86° y del que puede sacarse una cantidad considerable de benceno, sumerjiéndole en una mezcla refrigerante y sometiéndole en seguida á la accion de la prensa.

§ 1237. Cuando está puro el benceno es un aceite incoloro, dotado de gran movilidad y de olor suave: su densidad es 0,85 á 15°: la de su vapor es 2,77: bierve á 82°. Sometido á la accion del frio, se cuaja en una masa cristalina parecida al alcanfor.

El benceno apenas es soluble en agua y se disuelve en gran proporcion en el espíritu de madera, el alcool y el éter. Disuelve el azufre, el fósforo y el yodo, sobre todo con auxilio del calor, y los abandona en estado de cristales por enfriamiento y evaporacion. Disuelve en abundancia los aceites fijos y volátiles, las resinas, los cuerpos grasos y la goma elástica.

Este aceite es muy inflamable y arde con llama blanca fuliginosa.

El cloro y el bromo obran rápidamente sobre el benceno, sobre todo bajo la influencia de la luz solar, dando orígen á productos cristalizados.

La composicion de estos productos se espresa por las fórmulas:

$$C^{12}H^{6}Cl^{6}$$
$$C^{12}H^{6}Br^{6}.$$

Tratados por una disolucion alcoólica de potasa cáustica, se fraccionan bajo la influencia del calor, en cloruro ó bromuro de potasio y en nuevos productos clorados ó bromados. Estas trasformaciones se esplican por medio de las ecuaciones:

$$C^{12}H^{6}Cl^{6}+3(KO,HO)=3KCl+6HO+C^{12}H^{3}Cl^{3}$$
$$C^{12}H^{6}Br^{6}+3(KO,HO)=3KBr+6HO+C^{12}H^{3}Br^{3}.$$

El ácido sulfúrico concentrado disuelve el benceno y produce un ácido copulado susceptible de formar con las bases sales definidas y cristalizables. El ácido sulfúrico fumante dá orígen al mismo producto y á la vez se forma un cuerpo néutro á que se dá el nombre de *sulfobencida.*

Estos compuestos se representan por las fórmulas:

Acido sulfobencídico. . . . . $C^{12}H^{6},S^{2}O^{6}$
Sulfobencida.. . . . . $C^{24}H^{10},S^{2}O^{4}$

El ácido azótico fumante convierte al benceno en un líquido pesado, que bierve á 213°, que tiene olor aromático parecido al de las almendras amargas y á que se dá el nombre de *nitrobencina.* Este producto se emplea en el comercio de perfumería con el nombre de *esencia de mirbana* en reemplazo de la esencia de almendras amargas. Una ebulicion prolongada de benceno con ácido nítrico fumante, dá orígen á cristales que se designan con el nombre de *binitrobencina.* Se obtiene con mucha facilidad esta última, echando gota á gota benceno en una mezcla de ácido sulfúrico y de ácido nítrico fumante, y despues calentándolo por algunos minutos. Diluyendo en agua el líquido ácido, se separan copos que se purifican lavándolos y cristalizándolos en alcool.

La formacion de ambos productos puede esplicarse por medio de las dos ecuaciones:

$$C^{12}H^{6}+AzO^{5},HO=2HO+C^{12}H^{5}(AzO^{4}),$$
$$C^{12}H^{6}+2AzO^{5},HO=4HO+C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}.$$

Tratados estos compuestos nitrados con una disolucion alcoólica de sulfidrato de amoniaco, se trasforman en anilina y en nitranilina. Frecuentemente

se saca partido de estas reacciones para reconocer pequeñas cantidades de benceno.

Mezclando la nitrobencina con una disolucion alcoólica de potasa, el líquido se enturbia fuertemente y toma un tinte pardusco. Por enfriamiento se depositan cristales pardos; el líquido que sobrenada destilado, se separa bien pronto en dos capas; la superior oleosa, de color pardo, se cuaja en una masa formada de agujas: la inferior es una disolucion de potasa cáustica, de carbonato de potasa y de otra sal de esta base en el agua del alcool.

Purificados los cristales anteriores disolviéndolos en alcool y cristalizándolos, se presentan en forma de agujas amarillas, brillantes, fusibles á 36°. Este producto se designa con el nombre de *azoxibencido:* su composicion se representa por la fórmula:

$$C^{24}H^{10}Az^2O^2.$$

Cristaliza en agujas cuadriláteras, de color amarillo de azufre, brillantes, que, llegan algunas veces á tener una pulgada de largo. Es duro, inodoro é insípido insoluble en agua, soluble en alcool y sobre todo en éter.

Se funde á 36°, y por enfriamiento se cuaja en una masa radiada.

Sometiendo este cuerpo á la destilacion seca, se fracciona en anilina y en *azobencido* que se separan uno de otro por medio de una disolucion acuosa de ácido clorídrico que disuelve la anilina y deja intacto el azobencido.

Este último cuerpo se presenta en forma de hermosas escamitas de color amarillo rojizo, apenas solubles en agua, pero muy solubles en alcool. Se funde á 65° y destila á 193°, sin esperimentar la menor alteracion.

El sulfidrato de amoniaco opera fácilmente su reduccion y le trasforma en una materia alcalina á que se dá el nombre de *bencidina* y que no se diferencia mas que en 2 eq. de hidrógeno de mas.

En efecto, siendo la composicion del azobencido

$$C^{24}H^{10}Az^2$$

la de la bencidina será:

$$C^{24}H^{12}Az^2.$$

La composicion del benceno se espresa por la fórmula:

$$C^{12}H^6=4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1258. A la bencina debe referirse un cuerpo que se designa con el nombre de *hidrato de fenilo,* que se encuentra, como ella, entre los productos de la destilacion de la brea de ulla y que solo se diferencia en 2 equivalentes mas de oxígeno. Puede estraerse de ellos fácilmente, agitando la porcion del aceite que hierve entre 175 y 190 grados, con una disolucion concentrada de potasa cáustica. En efecto, el hidrato de fenilo se une con la materia alcalina y forma una combinacion cristalizable que el agua disuelve fácilmente. Si despues de haber agitado por algun tiempo la materia oleosa con potasa, se trata con agua, el aceite néutro se separa, mientras que el aceite ácido queda enteramente disuelto. Sacando con un sifon el líquido acuoso y descomponiéndole con un esceso de ácido clorídrico, se separa el hidrato de fenilo en bruto, que se purifica por lociones en agua y despues por destilacion.

Se obtiene este hidrato de fenilo perfectamente puro, destilando una mezcla de ácido salicílico y de cal, con la precaucion de emplear el ácido en esceso. En efecto, tenemos:

$$\underbrace{C^{14}H^6O^6}_{\text{Ac. salicílico.}}+2CaO=2(CO^2,CaO)+\underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Hidrato de fenilo.}}.$$

§ 1259. Cuando está puro el hidrato de fenilo, es sólido, incoloro, cristalizado en largas agujas. Se funde hácia los 35° y hierve entre 187 y 188°: su densidad es de 1,065 á + 18 grados. Es poco soluble en agua; el alcool, el éter y el ácido acético concentrado, le disuelven en todas proporciones.

El cloro y el bromo le atacan enérgicamente dando orígen á numerosos productos derivados por sustitucion. El yodo se disuelve en él sin reaccion.

El potasio le ataca vivamente con auxilio del calor, se desprende hidrógeno y se obtiene un resíduo de fenato de potasa cristalizado en agujas.

Puede destilarse el hidrato de fenilo sobre un esceso de potasa ó de barita cáustica, sin que esperimente la menor alteracion.

Absorve el amoniaco gaseoso y dá un producto que, calentado en vasijas tapadas, se convierte en agua y anilina.

El ácido nítrico fumante ataca al hidrato de fenilo con mucha violencia, segun las proporciones de materia empleada, se obtienen productos que contienen cantidades más ó menos considerables de vapores nitrosos, sustituidos á cantidades equivalentes de hidrógeno. El resultado final de esta accion, es el ácido pícrico.

Los cloruros orgánicos, tales como los de benzóilo, cumilo, acetilo, butirilo, etc., obran sobre esta sustancia como sobre el alcool: 1 equivalente de hidrógeno se elimina en estado de ácido clorídrico y se obtienen productos perfectamente néutros que corresponden enteramente á los éteres compuestos.

La composicion del hidrato de fenilo se espresa por la fórmula:

$$C^{12}H^6O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

TOLUENO.

§ 1260. Este compuesto, que se halla entre los productos oleosos procedentes del tratamiento de las resinas para el alumbrado de gas, se encuentra tambien entre los aceites ligeros de brea de ulla: yo he demostrado su existencia en el líquido oleoso que se separa del espíritu de madera añadiéndole agua. Por último, el ácido toluico destilado en presencia de un esceso de barita cáustica, se fracciona, como el ácido benzóico, en ácido carbónico y tolueno, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$\underbrace{C^{16}H^8O^4}_{\text{Ac. toluico.}} + 2BaO = 2(CO^2BaO) + \underbrace{C^{14}H^8}_{\text{Tolueno.}}$$

El tolueno es un aceite incoloro, muy fluido, insoluble en agua, bastante soluble en alcool y mucho mas en éter. Su olor es parecido al de la bencina. Hierve á 110°.

El cloro y el bromo le atacan vivamente, produciendo diferentes cuerpos derivados por sustitucion.

El ácido nítrico fumante le quita sucesivamente 1 y despues 2 equivalentes de hidrógeno, á los cuales se sustituyen 1 ó 2 de vapor nitroso. El primer producto, que es líquido y hierve á 225°, tiene un fuerte olor de almendras amargas: se designa con el nombre de *nitrotolueno*: el segundo, que forma hermosas agujas de color blanco amarillento, tiene el nombre de *binitrotolueno*. Estos productos, cuya composicion se representa por las fórmulas:

Nitrotolueno. . . . . . $C^{14}H^7(AzO^4)$
Binitrotolueno . . . . . $C^{14}H^6(AzO^4)^2$

se reducen prontamente con una disolucion de sulfidrato de amoniaco, dando orígen á *toluidina* y á *nitrotoluidina*, compuestos homólogos de la anilina y de la nitranilina.

El ácido sulfúrico fumante disuelve rápidamente el tolueno, dando orígen á un ácido copulado, el ácido sulfotoluénico, homólogo del sulfobenzídico, y cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{14}H^8S^2O^6.$$

Al mismo tiempo se forma *sulfotoluido*, cuerpo homólogo del *sulfobenzido*.

El tolueno monoclorado

$$C^{14}H^{7}Cl$$

líquido claro, que hierve á 175°, tratado por una disolucion alcoólica de potasa, reproduce el alcool benzóico. Este mismo producto, por su contacto con el cianuro de potasio, se convierte en cianuro de tolueno.

$$C^{16}H^{7}Az{=}C^{14}H^{7},C^{2}Az.$$

Haciendo hervir este último con potasa cáustica, se convierte como los éteres cianídricos en amoniaco y en ácido toluico, en virtud de la ecuacion siguiente:

$$C^{16}H^{7}Az+KO+3HO{=}AzH^{3}+C^{16}H^{7}O^{3},KO.$$

El tolueno monoclorado, segun M. Cannizaro, á quien se debe el descubrimiento de estos hechos interesantes, presenta la mas perfecta identidad con el cloruro de benzetilo, es decir, con el éter clorídrico de la série benzóica.

Por mi parte me he cerciorado de que el tolueno biclorado se confunde por sus propiedades con el clorobenzol, y puede, por consiguiente, reproducir el aceite de almendras amargas por la destilacion con el óxido rojo de mercurio. Por medio del tolueno se puede, pues, fácilmente obtener alcool y aldehida benzóica.

La composicion del tolueno se espresa por la fórmula:

$$C^{14}H^{8}{=}4 \text{ vol. vap.}$$

XILENO.

§ 1261. En el aceite bruto que acompaña al espíritu de madera del comercio, he encontrado diversos carburos de hidrógeno entre cuyo número figura un homólogo del anterior que le designo con el nombre de *xileno*. Este producto hierve á 128°, presenta un olor aromático análogo al del tolueno, y por su contacto con los reactivos dá orígen á productos que corresponden á los que forma este carburo de hidrógeno.

El cloro y el bromo dan, por su contacto con el xileno, diferentes productos derivados por sustitucion. El ácido nítrico fumante produce, por su reaccion sobre el xileno, dos compuestos, uno líquido que hierve hácia los 238°, que yo designo con el nombre de *nitroxileno* y que es homólogo del nitrotolueno y del nitrobenzeno: otro sólido y cristalizado en hermosas láminas ó en prismas amarillentos, que es homólogo del binitrotolueno y del binitrobenzeno. Reducidos ambos cuerpos por el sulfidrato de amoniaco, dan orígen: el primero á una base líquida de color ambarino, de olor aromático, que forma sales cristalizables, que hierve á 220° y que designaré con el nombre de *xilidina*; el otro á una base sólida y cristalizable en agujas amarillas, que designaré con el nombre de *nitroxilidina*.

La composicion de estas bases se espresa por las fórmulas:

$$C^{16}H^{11}Az$$

y

$$C^{16}H^{10}(AzO^{4})Az.$$

El ácido sulfúrico forma con el xileno un ácido copulado, cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{16}H^{10}S^{2}O^{6}.$$

La composicion del xileno está tambien representada por la fórmula:

$$C^{16}H^{10}{=}4 \text{ vol. vap.}$$

CUMENO.

§ 1262. Este carburo de hidrógeno, que se encuentra en el aceite de brea de ulla y en el aceite bruto estraido del espíritu de madera del comercio, se

obtiene enteramente puro, destilando ácido cumínico con un esceso de barita cáustica.

La reaccion se esplica por la ecuacion:

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{4}}_{\text{Ac. cumínico.}}+2BaO=2(CO^{2},BaO)+\underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{Cumeno.}}$$

El cumeno es un líquido incoloro, más ligero que el agua, de olor suave, que hierve á 151°. La densidad de su vapor es igual á 3,96.

El cloro, el bromo y el ácido sulfúrico fumante se conducen con este cuerpo como con los hidrógenos carbonados anteriores.

El ácido nítrico fumante dá, segun que su accion es más ó menos prolongada, *nitrocumeno* ó *binitrocumeno*, compuestos que se reducen fácilmente con el sulfidrato de amoniaco, formándose *cumidina* ó *nitrocumidina*.

La composicion del cumeno se espresa por la fórmula:

$$C^{18}H^{12}=4 \text{ vol. vap.}$$

CIMENO.

§ 1263. Esta sustancia que se encuentra en la esencia de comino mezclada con hidruro de cumilo, se produce por la accion del ácido fosfórico anhidro sobre el alcanfor.

Es un líquido incoloro, de agradable olor de limon, su densidad en estado líquido, es de 0,861 á 14°. Hierve á 175°; la de su vapor es igual á 4,70.

El ácido sulfúrico fumante le disuelve produciendo un ácido copulado. El ácido azótico diluido le trasforma en ácido toluico. El ácido azótico fumante dá orígen á cimeno nitrado. Este último parece reducirse por el sulfidrato de amoniaco, formándose un alcaloide homólogo de la amilina

§ 1264. Los cinco carburos de hidrógeno, cuya historia acabamos de bosquejar rápidamente, pueden considerarse como hidruros análogos al gas de los pantanos, susceptibles de cambiar 1 equivalente de hidrógeno por otro de cloro dando orígen á productos que presentan la mas completa analogía con el éter clorídrico y susceptibles como este último, de dar orígen á verdaderos alcooles, obrando sobre la potasa cáustica: estos cinco carburos de hidrógeno que constituyen una série homóloga, de la que cada término no difiere del anterior más que por

$$C^{2}H^{2}$$

presentan relaciones sumamente curiosas y tan marcadas como las que se observan en la série del gas oleificante.

NAFTALENO.

§ 1265. En el aceite bruto de brea de ulla se encuentra una materia sólida y cristalizable á que se dá el nombre de *naftalina* ó *naftaleno*. Esta sustancia que dá orígen á derivados muy numerosos, parece formarse siempre que se somete una sustancia orgánica á la accion de una temperatura roja.

Este cuerpo se funde á 79° y hierve á 220. Destila sin alterarse y arde con una llama muy fuliginosa. Es insoluble en agua fria y poco soluble en la misma hirviendo. El alcool, el éter, los aceites fijos y volátiles, parecen disolventes en bastante proporcion.

El cloro y el bromo atacan vivamente la naftalina dando orígen á numerosos derivados por sustitucion. Con el cloro se obtiene como último término un cloruro de carbono representado por la fórmula:

$$C^{20}Cl^{8}.$$

La potasa y la sosa no ejercen ninguna accion sobre la naftalina en frio ni en caliente.

El ácido sulfúrico concentrado disuelve, con auxilio de un calor suave, bastantes cantidades de naftalina, dando orígen á ácidos conjugados.

El ácido azótico ataca lentamente la naftalina en frio, rápidamente en caliente y dá orígen á productos que no se diferencian de esta sustancia, más que por la sustitucion de 1, de 2 ó de 3 equivalentes de vapor nitroso á un número igual de equivalentes de hidrógeno. Por una ebulicion prolongada con ácido nítrico, la naftalina se convierte en una mezcla de ácidos oxálico y ftálico, como lo espresa la siguiente ecuacion:

$$\underbrace{C^{20}H^{8}}_{\text{Naftalina.}} + O^{16} = \underbrace{C^{16}H^{6}O^{8}}_{\text{Ac. ftálico.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}O^{8}}_{\text{Ac. oxálico.}}$$

Tratando la nitronaftalina con sulfidrato de amoniaco, se reduce prontamente y se trasforma en un alcaloide que se designa con el nombre de *naftalidina.*

La composicion de la naftalina se espresa por la fórmula:

$$C^{20}H^{8}=4 \text{ vol. vap.}$$

Al lado de esta sustancia se encuentra un producto que presenta la misma composicion que ella, pero en un estado de condensacion diferente; se le dá el nombre de *paranaftaleno* y se representa por la fórmula:

$$C^{30}H^{12}=4 \text{ vol. vap.}$$

Este producto, parecido á la naftalina, presenta, en general, reacciones menos marcadas que ella.

CINNAMENO.

§ 1266. Este compuesto, que se obtiene por la destilacion del ácido cinnámico en presencia de un esceso de barita cáustica, parece formarse igualmente cuando se hacen pasar vapores de alcanfor ó de esencia de canela por un tubo de porcelana calentado al rojo claro.

Cuando está puro, es un líquido incoloro, de olor aromático, análogo al de la bencina. Hierve á 140° y no se solidifica en una mezcla de hielo y sal Es insoluble en agua y se disuelve fácilmente en alcool, éter, los aceites fijos y volátiles.

El ácido sulfúrico fumante le disuelve produciendo un ácido copulado.

El ácido nítrico le disuelve con desprendimiento de vapores rutilantes. Se producen cristales de nitrocinnameno acompañados de una pequeña cantidad de resina amarilla. Si se hierve el cinnameno con un esceso de ácido azótico diluido , este carburo de hidrógeno se convierte en una mezcla de ácido benzóico y de ácido nitrobenzóico. El cinnameno parece tambien trasformarse en ácido benzóico, cuando se destila con una disolucion de ácido crómico.

La composicion del cinnameno se espresa por la fórmula:

$$C^{16}H^{8}=4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1267. Se encuentra en el estoraque líquido un aceite volátil que presenta la composicion y la mayor parte de las propiedades del cinnameno, pero que se distingue de él en que puede solidificarse completamente por el calor, produciendo otro isomérico. Este compuesto que se designa con el nombre de *estirol,* es un aceite incoloro, de olor aromático muy persistente, que se confunde con el del cinnameno. Hierve á 145°, su densidad es 0,924. El alcool y el éter le disuelven en todas proporciones, el ácido nítrico solo le ataca con mucha lentitud y acaba por trasformarle en una mezcla de ácido benzóico y nitrobenzóico. El ácido crómico le convierte tambien, con auxilio del calor, en ácido benzóico. El ácido nítrico fumante convierte el estirol en un producto cristalizado, que no es mas que nitrocinnameno.

El cloro y el bromo, obrando sobre el estirol, dan productos de sustitucion que son enteramente idénticos á los que produce el cinnameno.

Hasta aqui el cinnameno y el estirol, no parece que forman mas que una sola y única sustancia, pero lo que los diferencia muy claramente uno de otro, es que si se calienta este producto á 200°, se convierte completamente en una masa sólida, incolora, que tiene exáctamente la misma composicion que el estirol, y que se designa con el nombre de *metastirol*.

La conversion del estirol claro en metastirol sólido, se produce tambien en vasijas tapadas como cuando se opera en contacto del aire.

---

§ 1268. Hemos dicho que sometiendo á la accion del calor en vasijas tapadas mezclas de éter yodídrico y de cinc en polvo, § 1029, habia obtenido M. Frankland carburos de hidrógeno, que consideraba desde luego como radicales de las combinaciones alcoólicas. Asi es, que en la accion recíproca del cinc y del éter yodídrico ordinario, obtuvo el compuesto

$$C^8H^{10}=4 \text{ vol. vap.}$$

que consideró como radical de los diferentes éteres.

Haciendo obrar del mismo modo el cinc sobre el yoduro de metilo obtuvo el compuesto

$$C^4H^6=4 \text{ vol. vap.}$$

que consideró como metilo.

Si sucediese asi; haciendo obrar cloro sobre estos carburos de hidrógeno, se obtendrian inmediatamente cloruros de metilo y de etilo. Pero la esperiencia demuestra que no hay nada de esto, y que se producen únicamente derivados por sustitucion, análogos á los que se forman siempre que se pone el cloro en presencia de un carburo de hidrógeno.

Pero si se compara el metilo

$$C^4H^6=4 \text{ vol. vap.}$$

con el gas de los pantanos

$$C^2H^4=4 \text{ vol. vap.}$$

se ve que considerando este último como un hidruro de la forma

$$C^2H^3,H$$

se puede dar orígen al producto anterior, sustituyendo á la molécula de hidrógeno la del cuerpo

$$C^2H^3$$

de modo que el pretendido metilo

$$C^4H^6$$

no es más que metiluro de metilo, cuya composicion deberia espresarse del modo siguiente:

Gas de los pantanos . . . . $C^2H^4=\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}$

Carburo. . . . . $C^4H^6=\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}$

Por consiguiente, si en el gas de los pantanos se sustituye á la molécula de hidrógeno otra de los carburos de hidrógeno

$$C^4H^5,\ C^6H^7,\ C^{10}H^{11}$$

deberán necesariamente obtenerse una série de productos que le corresponderán y que estarán representados por 4 volúmenes de vapor, lo que demuestra la esperiencia completamente. Resulta de aqui que en el momento en que los radicales alcoólicos quedan libres, se combinan en cierto modo consigo mismos para formar grupos particulares.

En efecto, si el metilo no es mas que gas de los pantanos, en que una molécula de hidrógeno se halle reemplazada por otra de carburo de hidrógeno

$$C^2H^3$$

se comprende bien que podrá reemplazarse esta molécula por otro grupo binario. En efecto, esto es lo que ha conseguido M. Wurtz introduciendo en tubos cerrados mezclas de sódio y de yoduros de butilo y etilo, de yoduros de etilo y amilo ó tambien de yoduros de metilo y amilo.

Operando de este modo han podido obtenerse carburos de hidrógeno mistos, que presentan las mas curiosas isomerias con otros carburos de hidrógeno que pueden considerarse como verdaderos hidruros homólogos del gas de los pantanos, como podremos convencernos examinando el siguiente cuadro:

Aceteno	$C^4H^6 = \begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}$	=4 vol. vap.
Metilo.	$C^4H^6 = \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}$	
Hidruro de butilo. . . .	$C^8H^{10} = \begin{matrix} C^8H^9 \\ H \end{matrix}$	=4 vol. vap.
Etilo.	$C^8H^{10} = \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}$	
Hidruro de caproilo. . . .	$C^{12}H^{14} = \begin{matrix} C^{12}H^{13} \\ H \end{matrix}$	=4 vol. vap.
Propilo.	$C^{12}H^{14} = \begin{matrix} C^6H^7 \\ C^6H^7 \end{matrix}$	
Hidruro de caprilo. . . .	$C^{20}H^{22} = \begin{matrix} C^{20}H^{21} \\ H \end{matrix}$	=4 vol. vap.
Amilo.	$C^{20}H^{22} = \begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}$	

Los pretendidos radicales obtenidos por M. Frankland, por medio de la accion recíproca de los éteres yodídricos y del cinc, que M. Wurtz se ha procurado despues con mas comodidad por la accion del sódio sobre estos mismos éteres, parecen formarse tambien segun las curiosas observaciones de M. Kolbe en la electrolizacion de los ácidos del grupo fórmico: en efecto, considerando con él estos cuerpos como constituidos del modo siguiente:

Acido fórmico.	$C^2O^3,\ H\ ,HO$
Acido acético.	$C^2O^3,C^2H^3\ ,HO$
Acido propiónico.	$C^2O^3,C^4H^5\ ,HO,$
Acido butírico	$C^2O^3,C^6H^7\ ,HO,$
Acido valérico.	$C^2O^3,C^8H^9\ ,HO,$
Acido capróico.	$C^2O^3,C^{10}H^{11},HO,$

se concibe que por la accion de la pila sobre las sales de potasa formadas por estos diferentes ácidos, debe obtenerse en el primer caso hidrógeno, en el segundo metilo, en el tercero etilo y asi de los demás. En efecto, por medio de la electrolizacion de estos diferentes ácidos, se han llegado á producir muchos de estos compuestos, dotados de propiedades enteramente idénticas á las que se obtienen por el método de M. Franckland.

§ 1269. M. Hoffmann, en union con M. Buckton, ha producido, hace muy poco, una série de combinaciones muy curiosas, en las que entran el gas de los pantanos y sus diferentes homólogos, haciendo obrar el acido sulfúrico fumante sobre los diferentes nitrilos. Asi es que en el contacto del acetonitrilo y del ácido de Nordhausen, se obtiene una combinacion designada por estos quimicos con el nombre de ácido *metilotetrasulfúrico* y cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$C^4H^4,4SO^3$$

Al mismo tiempo se produce sulfato de amoniaco. La composicion de las sales formadas por este ácido se representa por la fórmula general

$$C^2H^2M^2,4SO^3.$$

Tambien se obtiene este compuesto reemplazando el acetronilo por la acetamida y el ácido acético cristalizable. Los demás nitrilos dan orígen á resultados enteramente análogos, de tal modo que la composicion de estos interesantes productos, puede representarse por la fórmula general

$$C^mH^{m+2},4SO^3.$$

§ 1270. Los carburos de hidrógeno pueden considerarse como los ejes de los diversos alcooles, y por consiguiente de los compuestos más importantes de la química orgánica.

En efecto, el gas de los pantanos, sometido á la accion del cloro, dá un primer producto de sustitucion:

$$C^2H^3Cl$$

que no parece ser más que cloruro de metilo, capaz de reproducir el espíritu de madera obrando sobre la potasa hidratada, segun la observacion de M. Berthellot. Es evidente, segun esto, que por medio de los diversos homólogos del gas de los pantanos

$$C^4H^6$$
$$C^6H^8$$
$$C^8H^{10}$$

se deben llegar á reproducir todos los alcooles de esta série. Lo cierto es que tratando el hidruro de amilo

$$C^{10}H^{12}$$

por el cloro, he obtenido un producto que hierve hácia los 100° y que presenta los caractéres del cloruro de amilo.

Recientemente hemos hecho ver M. Hoffmann y yo, que por medio del propileno yodado

$$C^6H\ I$$

derivado del carburo de hidrógeno

$$C^6H^6$$

se puede obtener el alcool acrílico del que es fácil hacer derivar una série de combinaciones enteramente análogas á las que produce el alcool vínico.

Por último, por su parte M. Cannizaro, en un importante trabajo ha demostrado que por medio del tolueno monoclorado

$$C^{14}H^7Cl=4 \text{ vol. vap.}$$

derivado del carburo

$$C^{14}H^8=4 \text{ vol. vap.}$$

puede reproducirse por medio de la potasa el alcool benzóico

$$C^{14}H^8O^2=4 \text{ vol. vap.}$$

y por consiguiente los diferentes éteres simples y compuestos que pueden derivarse de él.

§ 1271. Igualmente pueden hacerse derivar de estos carburos de hidrógeno numerosos productos de naturaleza básica.

Si en los hidruros reemplazamos 1 equivalente de hidrógeno por AzH^2, obtendremos amidas básicas: tal es el caso de la accion de los éteres bromídricos sobre el amoniaco.

En efecto, si en 1 equivalente de amoniaco:

$$Az\begin{cases}H\\H=4 \text{ vol.}\\H\end{cases}$$

se pone, en vez de un equivalente de hidrógeno, igual á 2 volúmenes, 1 equivalente de un carburo de hidrógeno:

$$C^mH^{m+1}=2 \text{ vol.}$$

se obtiene un compuesto de la misma forma que el amoniaco:

$$Az\left\{\begin{matrix}C^mH^{m+1}\\ H\\ H\end{matrix}\right. = 4 \text{ vol.}$$

Por el contrario, si se hace obrar sobre el amoniaco un carburo de hidrógeno de la forma

$$C^mH^n = 4 \text{ vol.}$$

el equivalente de este cuerpo ocupa el lugar de 2 eq. de hidrógeno iguales á 4 volúmenes, y se obtienen productos de la forma

$$Az\left\{\begin{matrix}C^mH^n\\ H\end{matrix}\right. = 4 \text{ vol.}$$

Tal es el caso en la accion del licor de los Holandeses y de sus homólogos sobre dicho licor, como resulta de las interesantes observaciones de M Cloez.

LECCION QUINCUAGÉSIMA-NOVENA.

CUERPOS GRASOS NEUTROS.

Generalidades sobre los cuerpos grasos neutros.—Los cuerpos grasos neutros son gliceridos que presentan las mas manifiestas analogías con los éteres compuestos.—Estudio de la glicerina.—Exámen de algunos gliceridos naturales y artificiales.—Cloridrinas.—Trinitoglicerina.—Acido sulfoglicérico.—Acido fosfoglicérico.—Acetinas.—Butirinas.—Valerinas.—Laureostearina.—Miristina.—Palmitinas.—Margarinas.—Estearinas.—Oleinas.—Oleina de los aceites fijos.—Oleina de los aceites secantes.—Cuerpos grasos naturales derivados del etal.—Cetina.—Fabricacion de las bujías.—Jabones.

CUERPOS GRASOS NATURALES.

§ 1272. Se encuentran en los vejetales y en los animales sustancias insolubles en agua, unas veces líquidas y otras sólidas, á las que se dá el nombre de *aceites* ó de *grasas*. Estos cuerpos, que manchan el papel como los aceites volátiles, se diferencian de ellos en que la mancha queda permanente, mientras que con los últimos desaparece con el tiempo. Difieren además en el sabor y olor que en estos son imperceptibles, mientras que las esencias los tienen ácres y fuertes. Por último, los cuerpos grasos frotados entre los dedos, dan una untuosidad particular á la piel, mientras que las esencias la dejan rugosa.

Los cuerpos grasos producidos por el reino animal ó vejetal, son generalmente neutros: con el tiempo desarrollan ácidos que unas veces carecen de olor como la misma grasa y otras tienen un olor fuerte y mas ó menos desagradable. En este último caso se dice que la grasa se enrancia. Esta acidificacion de los aceites y de las grasas se verifica bajo la influencia del agua, y por fijarse un cierto número de equivalentes de esta sustancia muy lentamente á la temperatura ordinaria, con más prontitud á 100° y con mucha rapidez á 220. La presencia de un fermento activa esta descomposicion del cuerpo graso neutro, como hace muy poco ha demostrado claramente M. Pelouze. Al mismo tiempo que se separa una sustancia ácida, se observa la formacion de una materia neutra de sabor dulce y ligeramente azucarado, designada por Scheele, á quien se debe su descubrimiento, con el nombre de *glicerina* ó *principio dulce de los aceites*. Esta trasformacion, este fraccionamiento de la materia grasa en dos sustancias, una ácida y otra neutra, bajo la influencia del agua, se verifica con mas rapidez cuando se hace intervenir una base poderosa ó un ácido enérgico, porque la base tiende á unirse con el ácido que entra en la composicion del cuerpo graso para formar un compuesto salino, y el ácido tiende á unirse con la glicerina

para formar tambien una combinacion de la naturaleza de las sales. A esta separacion de los cuerpos grasos en una sustancia ácida y en glicerina, se dá el nombre de *saponificacion*.

Los cuerpos grasos neutros presentan, pues, analogías incontestables con los éteres; analogías que indicó hace cerca de 40 años, M. Chevreul en un trabajo muy notable, sobre todo con relacion á la época en que fueron publicadas estas investigaciones. En efecto, los cuerpos grasos se fraccionan como los éteres, fijando los elementos del agua para regenerar los ácidos y la glicerina que no existe en ellos enteramente formada.

Este género de combinacion no se halla limitado á los ácidos grasos, y en efecto, de las investigaciones de MM. Pelouze, Berzelius, Gelis y sobre todo de las de M. Berthellot, resulta que haciendo obrar sobre la glicerina ácidos orgánicos y minerales, se pueden obtener combinaciones que presentan la mayor semejanza con los cuerpos grasos naturales, y que, como ellos, se fraccionan bajo la influencia de los ácidos de las bases, del agua y de los fermentos en glicerina y en un ácido, fijando los elementos del agua. Asi poniendo glicerina en presencia de un ácido bajo la influencia de una temperatura conveniente, se forma un cuerpo neutro y se separan cierto número de equivalentes de agua. Haciendo de nuevo obrar agua sobre la combinacion producida asi, se observa la asimilacion de un número de equivalentes de agua igual á los que se han separado anteriormente, dejando en libertad el ácido y la glicerina.

Fundándose en estas analogías tan curiosas de los cuerpos grasos neutros y de los éteres compuestos, ha llegado M. Berthellot recientemente á verificar la síntesis de los cuerpos grasos naturales y á reproducir una multitud de combinaciones análogas. Estos compuestos, que designaremos con el nombre de *gliceridos*, pueden obtenerse por la union directa de sus partes constituyentes con el auxilio de una temperatura mas ó menos elevada ó como en el caso de la formacion de los éteres compuestos, haciendo intervenir un ácido mineral, por ejemplo, el ácido clorídrico.

Antes de entrar en el estudio de los *gliceridos* mas importantes, vamos á examinar tan completamente como nos sea posible, la glicerina.

GLICERINA.

§ 1273. La glicerina descubierta en 1779 por Scheele, se consideró como una materia particular á ciertos aceites, y por decirlo asi, accidental. Solo posteriormente fué cuando M. Chevreul en su escelente trabajo sobre los cuerpos grasos, demostró que esta sustancia se separa constantemente en la saponificacion de los aceites fijos y de las grasas sólidas neutras, que consideró como verdaderas sales.

La glicerina puede obtenerse saponificando los cuerpos grasos neutros con óxido de plomo. Se forman jabones de plomo insolubles y el agua retiene en disolucion la glicerina con cierta cantidad de óxido de plomo. Haciendo pasar por el líquido una corriente de ácido sulfídrico, se separa este último en forma de sulfuro: filtrando este líquido y evaporándole en baño de maría, queda la glicerina pura.

La glicerina se obtiene como producto accesorio en la fabricacion de las bujías esteáricas, en el caso en que se verifique la saponificacion por medio de la cal. Se separa el líquido acuoso del jabon calizo, se precipita el esceso de cal por una corriente de ácido carbónico y se evapora hasta consistencia de jarabe, con lo que se obtiene la glicerina pura.

El tratamiento de los cuerpos grasos neutros con el ácido clorídrico bajo la influencia del calor, permite tambien aislar de ellos la glicerina.

Por último, cuando se someten los cuerpos grasos á la accion del vapor de agua, calentado á una temperatura de 240 á 250°, el cuerpo graso se fraccio-

na en ácido y en glicerina que viene á condensarse en el recipiente. Basta concentrar la parte acuosa del producto destilado para obtener glicerina pura y perfectamente incolora. Se preparan en la fábrica de M. Wilson, de Lóndres, cantidades considerables de glicerina pura, por este método.

§ 1274. Sea cualquiera el procedimiento que se haya empleado para su preparacion, la glicerina pura presenta los siguientes caractéres: es un líquido siruposo, incoloro, incristalizable, inodoro, que tiene un sabor marcadamente azucarado. Su peso específico es 1,280 á la temperatura de 15°. Se disuelve en todas proporciones en agua y en alcool, pero nada en éter. Disuelve muchos óxidos metálicos y muchas sales delicuescentes.

Destilada en vasijas tapadas, la glicerina solo se altera débilmente cuando está pura: la porcion alterada dá gases inflamables, ácido acético y acroleina. Por el contrario, en estado de combinacion la glicerina se altera profundamente bajo la influencia del calor dando orígen á acroleina en gran cantidad.

Es fácil esplicarse la trasformacion de la glicerina en acroleina. En efecto, tenemos:

$$\underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glicerina.}} = \underbrace{C^6H^4O^2}_{\text{Acroleina.}} + 4HO$$

La glicerina absorve rápidamente el oxígeno bajo la influencia del negro de platino, trasformándose en un ácido incristalizable y fijo que reduce prontamente en caliente los azoatos de mercurio y de plata.

Una disolucion acuosa de glicerina se descompone completamente en contacto de la levadura de cerveza, en el espacio de algunos meses, si la temperatura esterior está comprendida entre 15 y 30 grados: en esta circunstancia se produce una gran cantidad de ácido propiónico, como lo espresa la siguiente ecuacion:

$$C^6H^8O^6 = 2HO + C^6H^6O^4.$$

La glicerina se convierte en presencia de los hidratos de potasa y de sosa, bajo la influencia de un calor suave, en acetato y formiato con desprendimiento de gas hidrógeno, segun lo espresa la ecuacion:

$$C^6H^8O^6 + 2KO = C^4H^3O^3,KO + C^2HO^3,KO + 4H.$$

La glicerina se calienta fuertemente con ácido fosfórico anhidro y destilada desprende acroleina en abundancia; lo mismo sucede cuando se destila con bisulfato de potasa.

En frio, el ácido sulfúrico concentrado, el ácido fosfórico siruposo, el ácido tártrico, etc., forman combinaciones análogas á los ácidos sulfovínico, fosfovínico y tartrovínico, susceptibles de formar con las bases combinaciones definidas y cristalizables.

El ácido azótico diluido trasforma rápidamente á la glicerina en ácido oxálico, á la temperatura de la ebulicion. Echándola en una mezcla de ácido sulfúrico y de ácido azótico fumante que se haya cuidado de enfriar, la glicerina se disuelve sin que se observe el menor desprendimiento de vapores nitrosos. El agua precipita en esta mezcla un aceite amarillento, pesado, soluble en alcool y éter, que posee un sabor azucarado y aromático, y del que echando una gota sobre la lengua, basta para producir una fuerte jaqueca que dura muchas horas. La combinacion formada asi es glicerina trinítrica.

Este producto es muy poco estable y se descompone parcialmente cuando se deseca. Una solucion concentrada de potasa le descompone, produciendo salitre y regenerando la glicerina.

Su composicion se representa por la fórmula:

$$C^6H^5O^6 = C^6H^5Az^3O^{18}$$
$$\underbrace{}_{(AzO^4)^3}$$

Su generacion, por la ecuacion siguiente:

$$C^6H^8O^6+3(AzO^5,HO)=\underbrace{C^6H^5}_{(AzO^4)^3}O^6+6HO$$

Bajo la influencia del cloro y del bromo, la glicerina esperimenta fenómenos de sustitucion. Estos derivados apenas son conocidos.

El percloruro de fósforo ataca vivamente á la glicerina, dando orígen á productos cuya naturaleza no se conoce bien. El yoduro de fósforo ataca enérgicamente la glicerina; segun las esperiencias de MM. Berthellot y Luca; se forma en esta circunstancia una materia muy notable que no es mas que propileno yodado. Las proporciones más convenientes para la formacion de este producto, son 100 partes de yoduro de fósforo para 57 de glicerina.

Hemos visto que haciendo obrar éter metiliodídrico ó éter amiliodídrico sobre alcool potasado, se obtiene un éter doble que corresponde al alcool, en que una molécula de hidrógeno se halle reemplazada por metilo ó etilo. M. Berthellot se ha cerciorado de que la glicerina puede formar productos análogos; asi es que calentando en una vasija tapada á 100° por espacio de muchos dias una mezcla de glicerina, de éter bromídrico y de un esceso de potasa, se obtiene un producto designado con el nombre de *dietilina,* cuya composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{14}H^{16}O^8=C^6\underbrace{H^6}_{(C^4H^5)^2}O^6$$

Es un aceite incoloro y claro, dotado de olor etéreo y ligero, y que tira algo al de la pimienta. Su densidad es 0,920: hierve á 191°. Como se vé, este producto no se diferencia de la glicerina normal mas que en que 2 eq. de hidrógeno, se hallan reemplazados por 2 de etilo.

La composicion de la glicerina libre se espresa por la fórmula:

$$C^6H^8O^6.$$

Vamos á examinar los compuestos que resultan de la accion de algunos ácidos minerales y orgánicos sobre la glicerina, haciendo notar como no solo pueden reproducirse artificialmente los diferentes cuerpos grasos producidos por la naturaleza, sino tambien obtener un gran número de otros análogos.

CLORIDRINAS.

§ 1275. El ácido clorídrico se une con la glicerina en dos proporciones distintas y produce dos compuestos neutros, la monocloridrina y la dicloridrina.

La *monocloridrina* se obtiene saturando la glicerina con ácido clorídrico gaseoso y dejando la disolucion por mucho tiempo a la temperatura de 100°. Al cabo de treinta y seis á cuarenta horas se satura la disolucion con carbonato de sosa y despues se agita con éter. La evaporacion de este último produce un aceite neutro de olor fresco y etéreo, de sabor azucarado y despues picante; que se mezcla con agua y éter: esta sustancia no precipita el azoato de plata como el éter clorídrico. Arde lo mismo que este último con una llama blanca, y por sus bordes de color verde y sirve en este caso para precipitar abundantemente este reactivo.

La densidad de la monocloridrina es igual á 1,31: se mezcla con su volúmen de agua. Enfriada á menos 35°, conserva toda su fluidez; hierve á 227°.

El óxido de plomo solo la saponifica con mucha lentitud.

La composicion de la monocloridrina se representa por la fórmula:

$$C^6H^7ClO^4.$$

Su produccion puede esplicarse por medio de la ecuacion:

$$C^6H^8O^6+ClH=C^6H^7ClO^4+2HO.$$

La *dicloridrina* se obtiene disolviendo la glicerina en 12 á 15 veces su peso

de ácido clorídrico fumante, y manteniendo esta mezcla á 100° por muchos dias. Se satura como anteriormente con carbonato de sosa, se trata con éter y se evapora el líquido etéreo.

Es un aceite neutro, de olor etéreo muy pronunciado; se disuelve fácilmente en éter, y en agua con mucha mas dificultad que la monocloridrina. Arde con llama blanca y con bordes de color verde: su densidad es 1,37. Hierve á 178°. A—35° conserva toda su fluidez.

La potasa y la sosa la saponifican fácilmente con auxilio del calor: se producen cloruros y se vuelve á formar glicerina.

La composicion de la dicloridrina se espresa por la fórmula:

$$C^6H^6Cl^2O^2.$$

Su produccion se esplica por medio de la ecuacion :

$$C^6H^8O^6+2ClH=C^6H^6Cl^2O^2+4HO.$$

ACIDO SULFOGLICÉRICO.

§ 1276. Este compuesto se obtiene tratando en frio la glicerina por el doble de su peso de ácido sulfúrico concentrado: estos dos cuerpos se mezclan sin tomar color y produciendo una elevacion de temperatura muy notable. Se diluye en agua la mezcla despues de fria, se satura con cal ó barita y asi se producen sales cristalizables: tratando la primera con ácido oxálico ó la segunda con ácido sulfúrico, se produce ácido sulfoglicérico libre.

Los sulfogliceratos se descomponen rápidamente bajo la influencia de los álcalis hidratados, regenerando ácido sulfúrico y glicerina. La destilacion seca los descompone dando ácido sulfuroso, ácido acrílico, acroleina y algunos otros productos.

La composicion del ácido sulfoglicérico se espresa por la fórmula:

$$C^6H^8O^6,S^2O^6.$$

La de los sulfogliceratos por

$$C^6H^7MO^6,S^2O^6.$$

ACIDO FOSFOGLICÉRICO.

§ 1277. Este compuesto se obtiene tratando la glicerina siruposa por ácido fosfórico sólido. La mezcla se calienta, y neutralizándola con carbonato de barita, dá una sal perfectamente definida, que tiene una composicion análoga á la del fosfovinato de la misma base. Basta tratar la disolucion de esta sal con ácido sulfúrico, para que quede en libertad el ácido fosfoglicérico. Cuando está puro, es un líquido incristalizable que puesto en el vacío en su máximum de concentracion, presenta la consistencia de un jarabe muy espeso. Su sabor es fuertemente ácido: se disuelve en agua en proporcion considerable. Una débil elevacion de temperatura le descompone cuando está en su máximum de concentracion; la glicerina y el ácido fosfórico se separan.

Los fosfogliceratos son generalmente solubles en agua, pero poco ó nada solubles en alcool. Su disolucion se descompone á la temperatura de la ebulicion, sobre todo en presencia de un esceso de base: se separan fosfatos y el agua retiene en disolucion glicerina, que puede fácilmente estraerse evaporándola hasta sequedad y tratando el resíduo con alcool.

La composicion del ácido fosfoglicérico se representa por la fórmula:

$$C^6H^8O^6,PhO^5,HO;$$

la de los fosfogliceratos por:

$$C^6H^7MO^6,PhO^5,MO.$$

M. Gobley ha indicado la existencia del ácido fosfoglicérico en la yema de huevo y en la materia cerebral.

ACETINAS.

§ 1278. El ácido acético forma con la glicerina tres combinaciones neutras que designaremos con los nombres de *monoacetina, diacetina, triacetina.*

La monoacetina se obtiene calentando á 100°, por muchos dias, una mezcla de glicerina y de ácido acético cristalizable.

Es un líquido neutro, de olor ligeramente etéreo : su densidad es igual á 1,20: es poco soluble en agua: tratado con alcool y ácido clorídrico produce glicerina y éter acético.

La composicion de la monoacetina se espresa por la fórmula:

$$C^{10}H^{10}O^{8}.$$

Su formacion se esplica por la ecuacion :

$$C^{6}H^{8}O^{6}+C^{4}H^{4}O^{4}=C^{10}H^{10}O^{8}+2HO.$$

La *diacetina* se obtiene calentando el ácido acético cristalizable con un esceso de glicerina á 200° por algunas horas, ó calentando á esta misma temperatura una mezcla de glicerina y de ácido acético diluido en su peso de agua.

La diacetina es un líquido neutro, de olor etéreo y sabor picante; se disuelve en fuerte proporcion en éter y bencina: posee una densidad de 1,184 á la temperatura de 26°: hierve á la de 280°.

Enfriada á—40°, toma una consistencia análoga á la del aceite de olivas en el momento de fijarse.

Tratada con ácido clorídrico y alcool, la diacetina forma glicerina y éter acético, aun en frio.

La barita cáustica descompone la diacetina regenerando la glicerina y formándose acetato de barita.

Esta materia se acidifica lentamente en contacto de la atmósfera.

La composicion de la diacetina se espresa por la fórmula:

$$C^{14}H^{12}O^{10}.$$

Su produccion, por medio de la ecuacion:

$$C^{6}H^{8}O^{6}+2C^{4}H^{4}O^{4}=C^{14}H^{12}O^{10}+4HO.$$

La triacetina se obtiene calentando la diacetina á 250° por espacio de muchas horas, con 15 á 20 veces su peso de ácido acético cristalizable.

Es un líquido neutro, oloroso, de sabor picante y amargo, volátil sin descomposicion, insoluble en agua y muy soluble en alcool aun diluido.

La densidad de la triacetina es igual á 1,174 á 8°.

Tratada en frio con alcool y ácido clorídrico, la triacetina regenera la glicerina con formacion de éter acético.

La composicion de la triacetina se representa por la fórmula:

$$C^{18}H^{14}O^{12}.$$

Su produccion se esplica por medio de la ecuacion:

$$C^{6}H^{8}O^{6}+3C^{4}H^{4}O^{4}=C^{18}H^{14}O^{12}+6HO.$$

Tambien se ha indicado la presencia de la acetina en el aceite de hígado de bacalao y en el del *Evonimus europoeus.*

BUTIRINAS.

§ 1279. El ácido butírico, lo mismo que su homólogo el ácido acético, forma tres combinaciones definidas por su reaccion sobre la glicerina. Estos compuestos se obtienen por procedimientos análogos. Tienen las siguientes propiedades:

La monobutirina es un líquido incoloro, neutro, oleoso, con olor, y de sabor aromático y amargo, que se acidifica fácilmente en contacto del aire: su densidad es 1,088 á 17°.

Enfriado á —40°, conserva la misma fluidez que á la temperatura ordinaria.

La barita y la cal la descomponen rápidamente en presencia del agua, regenerando la glicerina y formando butiratos.

Tratada con alcool y ácido clorídrico, se convierte aun en frio, en éter butírico y glicerina.

La composicion de la monobutirina se espresa por la fórmula:

$$C^{14}H^{14}O^{8}.$$

La *dibutirina* es un aceite neutro, oloroso, que se mezcla fácilmente con alcool y éter. Este producto se acidifica prontamente espuesto al aire así como el anterior, esparciendo el olor fétido del ácido butírico.

La densidad de la dibutirina es igual á 1,082 á 17°.

Sometida á la accion del calor, se volatiliza á los 320° sin alteracion sensible.

Enfriada á —40°, se conserva líquida, pero disminuye su fluidez.

Como la monobutirina, se saponifica prontamente con la barita y la cal, y del mismo modo que esta, se descompone rápidamente por una mezcla de ácido clorídrico y alcool, regenerando la glicerina y formándose éter butírico.

La composicion de la dibutirina se espresa por la fórmula:

$$C^{22}H^{22}O^{12}.$$

La *tributirina* es un líquido neutro, oleoso, de olor análogo al de los compuestos anteriores, de sabor picante y despues amargo. Es muy soluble en alcool y en éter, pero completamente insoluble en agua.

La densidad de la tributirina es igual á 1,056 á +8°. Bajo la influencia de la barita y de la mezcla de ácido clorídrico y de alcool, la tributirina se conduce como los compuestos anteriores.

Su composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{30}H^{26}O^{12}.$$

VALERINAS.

§ 1280. El ácido valérico por su reaccion sobre la glicerina forma tres combinaciones que corresponden á las anteriores.

La *monovalerina* es un líquido incoloro, neutro, oleoso, con olor, de densidad de 1,100, que se descompone en presencia del ácido clorídrico y del alcool en glicerina y éter valérico, y se convierte lentamente en valeramida por la accion del amoniaco.

Su composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{16}H^{16}O^{8}.$$

La *divalerina* es un líquido incoloro, oleoso, de olor desagradable, de sabor amargo y aromático, de densidad de 1,059 á 16. Enfriada á —40° se fija quedando trasparente y semi blanda.

Bajo la influencia de la barita, de la mezcla de ácido clorídrico y del alcool y amoniaco, la divalerina se conduce como el compuesto anterior.

Su composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{26}H^{26}O^{12}.$$

La *trivalerina* es un líquido neutro, oleoso, de olor débil y desagradable, insoluble en agua, soluble en alcool y éter; en contacto con los reactivos, dá productos idénticos con los de las demás valerinas.

Su composicion se espresa por las fórmulas:

$$C^{36}H^{32}O^{12}.$$

M. Chevreul ha estraido de los aceites de delfin una sustancia que ha designado con el nombre de *focenina* y que parece idéntica á las valerinas artificiales.

LAUREOSTEARINA.

§ 1281. En las bayas de laurel se encuentra una materia grasa, sólida,

descubierta por M. Marson y designada por él con el nombre de *laurostearina.*

Este glicerido posee en estado de pureza las siguientes propiedades: es sólido, blanco, brillante, ligero, cristalizable en agujas delgadas, que se agrupan frecuentemente en estrellas y presentan un lustre sedoso. Siendo poco soluble en alcool frio, se disuelve con facilidad en este vehículo cuando está hirviendo y se deposita casi enteramente por enfriamiento. Tambien es soluble en éter, del que se separa en forma de cristales por evaporacion espontánea.

La laurostearina se funde hácia los 45°. Su composicion se representa por la fórmula:

$$\underbrace{C^{54}H^{50}O^{8}}_{\text{Laurostearina.}} = \underbrace{2C^{24}H^{24}O^{4}}_{\text{Ac láurico.}} + \underbrace{C^{6}H^{8}O^{6}}_{\text{Glicerina.}} - 6HO.$$

MIRISTINA.

§ 1282. La manteca de nuez moscada contiene diversos gliceridos, entre los que, uno que es sólido y cristalizable, ha recibido el nombre de *miristina.* Se separa de los compuestos oleosos que le acompañan, tratando la materia grasa bruta con alcool ó éter que disuelven con preferencia la materia oleosa, y comprimiendo el producto sólido que se separa entre papeles de estraza.

La miristina cristaliza en agujas de lustre sedoso. El éter hirviendo la disuelve en todas proporciones; es menos soluble en alcool. Se funde á 31°.

Su composicion puede espresarse por la fórmula:

$$\underbrace{C^{90}H^{86}O^{12}}_{\text{Miristina.}} = \underbrace{3(C^{28}H^{28}O^{4})}_{\text{Ac. miristico.}} + \underbrace{C^{6}H^{8}O^{6}}_{\text{Glicerina.}} - 6HO.$$

PALMITINAS.

§ 1283. El aceite de palma está principalmente formado por una materia néutra, fusible á 50° que los álcalis, bajo la influencia del agua, fraccionan en ácido palmítico y glicerina. Esta sustancia está mezclada en el aceite de palma con un fermento que verifica lentamente la saponificacion á la temperatura ordinaria.

M. Berthellot ha llegado á reproducir artificialmente la palmitina y á demostrar la identidad de este producto con la palmitina natural.

El ácido palmítico forma, como los ácidos anteriores, tres combinaciones definidas, obrando sobre la glicerina, que son:

La monopalmitina. . . .	$C^{38}H^{38}O^{8} = C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO$
La dipalmitina. . . .	$C^{70}H^{70}O^{12} = 2C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO$
La tripalmitina. . . .	$C^{102}H^{98}O^{12} = 3C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO$

MARGARINAS.

§ 1284. Estos compuestos se encuentran en un gran número de materias grasas de naturaleza animal y de aceites vejetales. Frecuentemente van acompañados de oleina ó estearina y en ciertos casos de ambas sustancias: asi la preparacion de la margarina pura presenta dificultades casi insuperables.

Si se trata de estraer la margarina del aceite de olivas, se enfria á una temperatura próxima á cero, despues se somete la materia sólida que se ha separado á la accion de la prensa entre papeles absorventes para aislar la mayor parte de la oleina. Se funde de nuevo la materia esprimida, despues se enfria lentamente á fin de determinar la separacion de una nueva materia cristalina que se esprime como anteriormente. Repetidas suficientemente estas fu-

siones y enfriamientos sucesivos, se disuelve el resíduo hasta completa saturacion en una mezcla hirviendo de alcool y de éter. Finalmente, se obtiene un producto fusible á 49° que se trasforma completamente por la saponificacion en ácido margárico y glicerina.

Empleando un método enteramente análogo, podria obtenerse la margarina de una grasa animal, tal como la grasa humana ó la de ganso que contiene los mismos principios que el aceite de olivas.

Preparada asi la margarina, se separa de sus disoluciones alcoólicas en forma de agujas incoloras. En su escelente trabajo sobre la síntesis de los cuerpos grasos, M. Berthellot la ha reproducido artificialmente haciendo obrar por mucho tiempo en tubos cerrados á la lámpara y á temperaturas convenientemente elevadas, mezclas de ácido margárico y de glicerina, y ha obtenido asi dos compuestos distintos que designa con los nombres de *monomargarina* y *trimargarina*. La primera de estas combinaciones resulta de la accion recíproca de 1 molécula de ácido margárico y 1 de glicerina, con separacion de 2 moléculas de agua; la segunda, de la accion de 3 moléculas de ácido margárico y de 1 molécula de glicerina con separacion de 6 moléculas de agua.

La *monomargarina* se obtiene calentando por espacio de un dia una mezcla de ácido margárico y de glicerina á 200°; ó bien calentándola solamente á 100°, pero prolongando el contacto por espacio de muchos dias. Al cabo de este tiempo se trata el producto de la reaccion con cal y éter: la cal se apodera del ácido no alterado, mientras que el éter disuelve la materia grasa néutra que se ha formado.

La monomargarina es blanca, enteramente néutra á los reactivos de color, poco soluble en alcool frio, del que se separa en forma de prismas complanados y cortos, birefringentes, frecuentemente agrupados alrededor de un centro comun. Se funde á 56° y se solidifica á 49.

El óxido de plomo la descompone con auxilio del calor, regenerando el ácido margárico y la glicerina.

La composicion de la monomargarina se representa por la fórmula:

$$C^{40}H^{40}O^{8}=C^{34}H^{34}O^{4}+C^{6}H^{6}O^{6}-2HO.$$

La trimargarina parece formarse calentando á 270° por algunas horas una mezcla de monomargarina y de ácido margárico en esceso. Este compuesto se funde á 60° y se solidifica á 52. El óxido de plomo le descompone por ebulicion con agua, regenerando ácido margárico de la glicerina.

Su composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{102}H^{104}O^{12}=3(C^{35}H^{34}O^{4})+C^{6}H^{6}O^{6}-6HO.$$

ESTEARINAS.

§ 1285. Estos compuestos se encuentran en un gran número de materias grasas pertenecientes al reino animal ó al vejetal; sobre todo se recurre al sebo de buey ó de carnero para su preparacion.

Para la preparacion de la estearina se toma el sebo, materia sólida, fusible á una temperatura elevada, en el que se encuentran además margarina y oleina. Se disuelve primero en éter que se apodera de la oleina, y el resíduo sólido de estearina mezclado con las otras dos sustancias, se disuelve en caliente en alcool. El alcool se apodera de la oleina, de la margarina y tambien de un poco de estearina. Se purifica la estearina por estas disoluciones; pero no se obtiene separada de toda materia estraña, porque esta, como la oleina y la margarina, tienen propiedades que las asemejan tanto que es imposible separarlas completamente.

La estearina se funde á 45°. Abandonada al enfriamiento se cuaja en una masa sólida que difiere del sebo, en que tiene una gran tendencia á cristalizar

y en que es algo quebradiza como la cera. La estearina es insoluble en agua, soluble en alcool en caliente, pero no en frio. El verdadero disolvente de esta sustancia es el éter.

La estearina cristaliza en escamitas nacaradas sin sabor y que fácilmente se reducen á polvo. Puede destilarse sin descomponerse en el vacío barométrico: al aire se descompone sin ennegrecerse dando acroleina, hidrocarburos y ácido esteárico.

Segun M. Duffy, el punto de fusion de un mismo ejemplar de estearina presenta variaciones muy notables, que conducen á admitir para este cuerpo otras tantas modificaciones físicas. Este químico ha reconocido tres modificaciones distintas que se funden á las temperaturas de 63, 66 y 69°.

Existen además ligeras diferencias entre las densidades de estas tres modificaciones.

M. Berthellot ha reproducido artificialmente la estearina por la union directa de sus partes constituyentes, operando en tubos cerrados á la lámpara y haciendo intervenir una temperatura mas ó menos elevada. Ha obtenido así monostearina, distearina y tristearina. Esta última es idéntica á la estearina natural.

La monostearina se obtiene calentando á 200°, por espacio de treinta y seis horas, en vasijas tapadas, partes iguales de glicerina y de ácido esteárico. El resíduo tratado por una mezcla de éter y de cal apagada, cede á esta última el ácido esteárico, que no ha ejercido accion, mientras que el éter disuelve la materia grasa néutra que se ha formado. Basta evaporar este líquido para obtener la monostearina pura.

Este producto se funde á 61° y se solidifica á 60, formando una masa dura y quebradiza análoga á la cera.

La monostearina destila sin alterarse en el vacío barométrico. Destilándola en contacto del aire, se descompone produciéndose ácido esteárico y acroleina. Calentada sobre una lámina de platino, empieza á volatilizarse, amarillea y despues se inflama ardiendo con una llama blanca muy viva y dejando un carbon que arde fácilmente y sin resíduo.

El óxido de plomo la saponifica completamente en algunas horas con auxilio del agua, regenerando el ácido esteárico y la glicerina.

Puesta por espacio de algunos dias con ácido clorídrico en un tubo cerrado, se fracciona en ácido esteárico y en glicerina.

La composicion de la monostearina se espresa por la fórmula:

$$C^{42}H^{42}O^{8}=C^{36}H^{36}O^{4}+C^{6}H^{8}O^{6}-2HO.$$

La *distearina* se obtiene:

1.° Manteniendo á 100°, por muchos dias, una mezcla de partes iguales de glicerina y de ácido esteárico.

2.° Calentando esta mezcla á 275° por espacio de siete horas.

3.° Calentando á 260°, por tres horas, una parte de monostearina y 3 de ácido esteárico.

4.° Calentando á 200°, por veinticuatro horas, la estearina natural con un esceso de glicerina.

Sea cualquiera el método que se empiée para su preparacion, es una materia néutra, blanca, que cristaliza en laminitas oblícuas, aplastadas, birefringentes. Se funde á 58° y se solidifica á 55 en una masa dura y quebradiza, parecida á la cera. Destilada en contacto del aire, se descompone dando ácido esteárico y acroleina.

El óxido de plomo la saponifica completamente en el espacio de algunas horas, á la temperatura de 100°.

Su composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{78}H^{78}O^{12}=2(C^{36}H^{36}O^{4})+C^{6}H^{8}O^{6}-2HO.$$

La tristearina se obtiene calentando la monostearina á 270°, por espacio de tres horas con 15 ó 20 veces su peso de ácido esteárico. Hay eliminacion de agua que se condensa en la parte superior del tubo. Se separa este compuesto del esceso de ácido esteárico tratando el resíduo con cal apagada y éter.

M. Berthellot se ha cerciorado por repetidas espcriencias, de la identidad completa de esta sustancia con la estearina natural.

La composicion de la tristearina se espresa por la fórmula:

$$C^{114}H^{110}O^{12}=3(C^{36}H^{36}O^{4})+C^{6}H^{8}O^{6}-6HO.$$

OLEINAS.

§ 1286. Se encuentra en los aceites grasos al lado de la margarina una sustancia líquida que algunas veces existe en considerable cantidad.

Se han propuesto diversos métodos para la estraccion de esta sustancia; pero ninguno de ellos permite obtenerla en estado de pureza. En efecto, como este compuesto tiene la propiedad de disolver la margarina, no puede separarse de ella completamente por el frio, y como aunque el alcool y los líquidos análogos disuelven la oleina en mayor proporcion que la margarina, disuelven no obstante, cierta porcion de esta sustancia, no se puede llegar á aislarlos por la accion de los disolventes.

La oleina se saponifica muy difícilmente en frio por las lejías alcalinas concentradas, mientras que la margarina y la estearina se saponifican fácilmente en estas circunstancias, por lo que agitando los aceites ó las grasas con una disolucion concentrada de potasa ó de sosa cáusticas, se puede separar la oleina, aunque no enteramente privada de los principios que le acompañan.

Como no ha podido obtenerse la oleina pura, la composicion de esta sustancia nos es aun desconocida; pero como por la saponificacion produce ácido oléico y glicerina, hay razon para suponer que tiene una constitucion análoga á la de los demás gliceridos y que lo mismo que ellos debe provenir de la accion del ácido oléico sobre la glicerina con eliminacion de cierto número de equivalentes de agua. Lo cierto es que hace poco tiempo que M. Berthellot hizo obrar en una vasija tapada una mezcla de ácido oléico y de glicerina y obtuvo dos sustancias bien definidas que designó con los nombres de *monoleina* y *dioleina*, que presentan la mayor semejanza con la oleina natural y que lo mismo que esta ofrecen una resistencia marcada á la saponificacion.

La composicion de estos cuerpos se espresa por las fórmulas:

Monoleina. . . . . . . $C^{42}H^{40}O^{8} = C^{36}H^{34}O^{4}+C^{6}H^{8}O^{6}-2HO$

Dioleina. . . . . . . $C^{78}H^{74}O^{12}=2C^{36}H^{34}O^{4}+C^{6}H^{8}O^{6}-2HO$

La oleina natural y las oleinas artificiales se descomponen por la destilacion seca, originándose además de los productos gaseosos, hidrocarburos líquidos, ácido sebácico y acroleina.

El ácido sulfúrico en su máximum de concentracion la fracciona en ácidos sulfooléico y sulfoglicérico.

El ácido nitroso la trasforma en una sustancia isomérica que se designa con el nombre de *elaidina*.

§ 1287. En los aceites fijos secantes se encuentra un glicerido líquido como la oleina, estraido del aceite de olivas ó del de almendras dulces, pero que se diferencia de él completamente en que tiene la propiedad de resinificarse rápidamente en contacto del aire y en que permanece líquido cuando se le añade ácido hipoazótico. Además, estos aceites secantes, producen por la saponificacion un ácido enteramente diferente del ácido oléico y que lo mismo que el glicerido tiende á resinificarse con la mayor facilidad. De aquí la aplicacion del aceite de lino y de diferentes productos análogos en la fabricacion de los barnices y en la pintura al óleo.

BENZOICINAS.

§ 1288. M. Berthellot se ha cerciorado de que el ácido benzóico por su reaccion sobre la glicerina, dá orígen á resultados enteramente semejantes á los anteriores. Ha obtenido de este modo dos productos, uno líquido y otro sólido, cuya composicion se espresa por las fórmulas:

Monobenzoicina. . . . $C^{20}H^{12}O^{8} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO$

Tribenzoicina. . . . $C^{48}H^{20}O^{12} = 3C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO$

---

§ 1289. Estas síntesís de cuerpos grasos néutros, ejecutadas por M. Berthellot, por una parte, y la separacion, por otra, de los cuerpos grasos naturales en ácidos grasos y glicerina, fijándose cierto número de equivalentes de agua: establecen una analogía muy digna de interés entre estos compuestos y los éteres, y vienen á comprobar despues de más de cuarenta años la notable hipótesis establecida por M. Chevreul. En efecto, ambas clases de compuestos se forman por la union directa de los ácidos y del alcool ó de los ácidos y la glicerina con separacion de los elementos del agua. En ambos casos los cuerpos producidos son néutros y las propiedades del ácido que contienen están enteramente encubiertas: además reproducen, por procedimientos muy variados, el ácido y el alcool ó la glicerina fijando los elementos del agua.

La accion del amoniaco convierte del mismo modo en amidas estas dos clases de cuerpos.

Además, reacciones directas y recíprocas establecen la equivalencia de la glicerina y del alcool respecto de los ácidos: en efecto, se puede, segun se quiera, descomponer ciertos éteres por la glicerina y producir un verdadero cuerpo graso ó descomponer un cuerpo graso néutro por el alcool y formar un éter.

Empero, si la glicerina se aproxima al alcool por la naturaleza de las combinaciones á que dá orígen en su contacto con esta sustancia, la fórmula de estos mismos compuestos y además la existencia de muchas combinaciones néutras entre la glicerina y un mismo ácido, establecen entre la glicerina y el alcool una diferencia que puede enteramente compararse á la que el ácido fosfórico y el ácido cítrico presentan respecto de los ácidos azótico y acético.

En efecto, mientras que el alcool no forma mas que una série única de combinaciones néutras con los ácidos, la glicerina produce tres séries perfectamente distintas.

La primera de estas séries, que comprende la monoacetina, la monobutirina, la monostearina, etc., corresponde á los éteres por sus fórmulas y resulta como ellos de la accion recíproca del ácido y de la glicerina, con eliminacion de 2 equivalentes de agua.

La segunda série que comprende la diacetina, la dibutirina, etc., no tiene otras correspondientes entre los éteres.

Por último, la tercera série que resulta de la union de 3 equivalentes de ácido y de 1 de glicerina con eliminacion de 6 equivalentes de agua, parece idéntica á los cuerpos grasos naturales, cuya composicion y propiedades poseen sus diferentes términos.

Si admitimos, pues, con M. Wurtz, que la glicerina se derive de 3 moléculas de agua en las que el carburo de hidrógeno $C^{6}H^{5}$ ocupe el lugar de 3 moléculas de oxígeno, de tal modo, que tengamos:

AGUA.	GLICERINA.
$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^2 \\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^2 \\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^2 \end{matrix}\right\} = H^6O^6,$	$\left.\begin{matrix} H \quad O^2 \\ H(C^6H^5)O^2 \\ H \quad O^2 \end{matrix}\right\} = C^6H^8O^6$

este producto vendrá á ser desde luego un alcool tribásico susceptible de cambiar todo ó parte de su hidrógeno por agrupamientos determinados, y por consiguiente capaz de formar con un mismo ácido tres grupos de éteres definidos; resultados que ha realizado del modo más satisfactorio y fecundo M. Berthellot y que pueden formularse de la siguiente manera, considerando simplemente como casos particulares las cloridrinas, las acetinas y las estearinas.

PRIMER GRUPO.	SEGUNDO GRUPO.	TERCER GRUPO.
Monocloridrina.	**Dicloridrina.**	**Tricloridrina.**
$H \quad O^2$ (C^6H^5) $H \quad O^2$ Cl	$H \quad O^2$ (C^6H^5) Cl Cl	C^6H^5 Cl Cl Cl
Monoacetina.	**Diacetina.**	**Triacetina.**
$C^4H^3O^2 \quad O^2$ $H(C^6H^5)O^2$ $H \quad O^2$	$C^4H^3O^2 \quad O^2$ $C^4H^3O^2(C^6H^5)O^2$ $H \quad O^2$	$C^4H^3O^2 \quad O^2$ $C^4H^3O^2(C^4H^5)O^2$ $C^4H^3O^2 \quad O^2$
Monostearina.	**Distearina.**	**Tristearina.**
$C^{36}H^{35}O^2 \quad O^2$ $H(C^6H^5)O^2$ $H \quad O^2$	$C^{36}H^{35}O^2 \quad O^2$ $C^{36}H^{35}O^2(C^6H^5)O^2$ $H \quad O^2$	$C^{36}H^{35}O^2 \quad O^2$ $C^{36}H^{35}O^2(C^6H^5)O^2$ $C^{36}H^{35}O^2 \quad O^2$

La glicerina, alcool triatómico, debe igualmente dar tres séries de amoniacos que se representan por las fórmulas:

$$\begin{matrix} H \quad O^2 \\ H(C^6H^5)O^2 = C^6H^9AzO^4 \\ H \quad AzH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H \quad O^2 \\ H(C^6H^5)AzH = C^6H^{10}Az^2O^2 \\ H \quad AzH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} H \quad AzH \\ H(C^6H^5)AzH = C^6H^{11}Az \\ H \quad AzH \end{matrix}$$

La realizacion de estos productos debe efectuarse más fácilmente empleando el método de M. Hoffmann, es decir, por la accion recíproca de una disolucion alcoólica de amoniaco y de las diversas cloridrinas, efectuada en vasijas tapadas.

CETINA.

§ 1290. Todos los cuerpos grasos naturales no están formados por combinaciones glicéricas. En efecto, en las cavidades de la cabeza de un gran núme

ro de cetáceos, se halla una sustancia blanca, cristalina, conocida con el nombre de *esperma de ballena ó esperma ceti*, que contiene una gran cantidad de un principio cristalizable llamado *cetina*.

Puede aislarse fácilmente este último, tratando la esperma de ballena en bruto por alcool, á fin de quitar las materias oleosas. En seguida se hace cristalizar el residuo en alcool absoluto é hirviendo. Por enfriamiento se deposita el líquido en escamitas nacaradas fusibles á 49°.

Cuando se destila la cetina resguardándola del contacto del aire pasa enteramente sin alteracion á la temperatura de 360°. En contacto de este fluido se descompone completamente, formándose ácido etálico y ceteno.

Los álcalis fraccionan la cetina en ácido etálico y en etal con el auxilio del agua. Hemos aprovechado esta propiedad para preparar este producto. Los ácidos dan orígen á resultados análogos bajo la influencia del calor.

El ácido azótico ataca lentamente la cetina con auxilio del calor, desprendiendo vapores nitrosos. En esta circunstancia se producen los mismos ácidos que los que se obtienen con el sebo, el aceite de olivas y los diferentes cuerpos grasos.

La composicion de la cetina se representa por la fórmula:

$$C^{64}H^{64}O^{4}=C^{32}H^{31}O^{3},C^{32}H^{33}O.$$

FABRICACION DE LAS BUJIAS.

§ 1291. Desde hace algunos años se emplea para la fabricacion de las bujías en vez de la cera una mezcla de ácidos margárico y esteárico que se separa por la saponificacion de los cuerpos grasos néutros.

Para verificar esta saponificacion puede emplearse la intervencion de los álcalis ó la de los ácidos ó la accion del calor en presencia del agua.

Por mucho tiempo se ha aplicado esclusivamente el primer procedimiento para estraer una mezcla de ácidos esteárico y margárico. Para ello se hervia el cuerpo graso néutro con una mezcla en convenientes proporciones de cal cáustica y agua. De este modo se producía un jabon calizo, insóluble, que se desembarazaba de las materias estrañas por lociones multiplicadas y que se descomponía en seguida por medio del ácido sulfúrico diluido.

En el dia se pueden estraer estos ácidos grasos de un modo mucho mas económico, ya combinando la accion de los ácidos y la destilacion, ya haciendo uso de solo la destilacion en una corriente de vapor de agua calentado en esceso. Estos dos últimos casos presentan la ventaja de que pueden emplearse las grasas mas comunes, tales como las de los mataderos, piltrafas de sebo y las grasas estraidas de las aguas que sirven para fregar los platos y para lavar las lanas.

Estas materias se introducen en grandes calderas calentadas al vapor, se añade una cantidad de ácido sulfúrico concentrado, cuyo peso varía de 6 á 15 por 100, segun la naturaleza de los cuerpos grasos que se empleen. La temperatura de la mezcla se eleva á más de 100° y se prolonga la operacion por quince ó veinte horas. Al cabo de este tiempo la materia saponificada, en parte se separa y viene á formar una capa oleosa en la superficie del líquido. Se lava esta capa, despues se destila en grandes alambiques, bajo la influencia de una corriente de vapor de agua que atraviesa los tubos calentados al rojo, donde se somete á una temperatura de 350 á 400°. Este vapor calentado con esceso, se hace penetrar en el fondo del aparato destilatorio, al que llega por una especie de regadera que sirve para dividirle.

Los productos condensados se separan, por lo comun del agua inmediatamente: algunas veces, no obstante, producen una emulsion que dura algunos momentos.

Los primeros productos destilados están generalmente teñidos por una especie de espuma que arrastra la corriente de vapor: los que siguen son completamente incoloros.

En la fábrica de M. Wilson, de Lóndres, se someten los cuerpos grasos néutros á la destilacion en presencia de una corriente de vapor de agua calentado en esceso sin intervencion del ácido sulfúrico.. Se recoje entonces en los recipientes un líquido acuoso en el que sobrenada una materia oleosa. Esta última se cuaja por enfriamiento. En cuanto al líquido acuoso retiene en disolucion la glicerina que puede separarse por evaporacion.

Cualquiera que sea el método qce se haya empleado, la mezcla de ácidos grasos se somete á la accion de la prensa á fin de separar la mayor parte del ácido oléico. Este último se recoje en una cuba, donde por un descenso de temperatura se obtienen depósitos de materia sólida, que se añaden á los ácidos grasos procedentes de otra fabricacion.

Terminada la presion en frio, se procede á otra segunda presion que se hace en caliente en una prensa hidráulica horizontal provista de placas de hierro forjado, que se calientan por medio del vapor. Esta última presion hace escurrir una nueva cantidad de ácido oléico.

Los panes blancos que resultan de la segunda presion son una mezcla de ácido esteárico y de ácido margárico: se ponen en una cuba de madera blanca que tenga en su fondo un serpentin de plomo. Primero se lavan con agua acidulada con ácido sulfúrico, despues con agua comun, á la que se añaden claras de huevo batidas; por último, se eleva la masa á la temperatura de la ebulicion.

Al coagularse la albúmina arrastra mecánicamente todas las impuridades que puede tener en suspension el cuerpo graso, y entonces se obtiene una materia incolora y clara que queda en suficiente estado de pureza para poderse emplear directamente en la fabricacion de las bujías.

Para ello se echa la mezcla de ácidos esteárico y margárico cuando está líquida, en una especie de moldes cilíndricos terminados por una de sus estremidades en una espécie de cubeta y por otra en una parte cónica. El eje de este molde está formado por una mecha de algodon torcido fuertemente, impregnada en una disolucion de ácido bórico que haciendo inclinar la mecha, facilita á la vez la combustion y reduce las cenizas á un volúmen muy pequeño, vitrificándolas.

Presenta bastantes dificultades el vaciado de los ácidos grasos. Para que salga bien es menester fundir completamente la materia y dejar que la temperatura descienda gradualmente agitando el cuerpo graso á fin de enturbiar su cristalizacion. Cuando ha adquirido la consistencia de una pasta líquida, se vacia en moldes calentados á una temperatura próxima al punto de fusion de la materia grasa. Los ácidos grasos que pasan rápidamente del estado líquido al sólido, no cristalizan y se vacian exactamente sobre la pared interna del molde presentando una superficie perfectamente lisa.

En algunas fábricas se añaden á la materia grasa 2 ó 3 por 100 de cera antes de vaciarla en los moldes, lo cual tiene por objeto impedir la cristalizacion y hacer que las bujías sean menos friables.

JABONES.

§ 1292. Los jabones que conocian los antiguos, como lo prueban los escritos de Plinio, son verdaderas sales que resultan de la combinacion de los ácidos grasos con los diversos óxidos metálicos. Los jabones de base de potasa, de sosa y de amoniaco, son únicamente sales solubles en agua; los demás son insolubles en este líquido, y pueden obtenerse por el método de las dobles des-

composiciones. Los jabones de potasa y sosa son además solubles en alcool y éter, los otros, salvo algunas raras escepciones, no se disuelven en ellos. Los jabones de potasa y sosa son los únicos que se usan en las artes. Su consistencia es tanto mayor cuanto más elevado es el punto de fusion de la materia grasa de que se componen; además la esperiencia nos demuestra que con una misma materia grasa, la sosa forma jabones mucho más duros que la potasa.

Los jabones duros ó de base de sosa se preparan con el aceite de olivas, el sebo y otras varias grasas. En Francia se emplea generalmente el aceite de olivas; en Inglaterra el sebo, asi como tambien en el Norte de Europa y en América.

Los jabones blandos se obtienen por medio de los aceites de semillas, tales como los de lino, de cañamones, de colza: tambien se preparan con manteca. Estos jabones tienen un color verde negruzco que se les dá ya por medio del sulfato de cobre ó de la disolucion sulfúrica de índigo, ya con auxilio de una mezcla de sulfato de hierro, de agallas y campeche: en general los aceites secantes dán jabones más blandos que los aceites no secantes.

Los jabones duros se emplean en las operaciones del jabonado. Los jabones verdes y negros se emplean principalmente para batanar y desengrasar los tejidos de lana. Los jabones de tocador se preparan del mismo modo que los jabones blancos, solo que se evita emplear un esceso de álcali; se añaden además pequeñas cantidades de aceites esenciales para aromatizarlos.

Se obtienen jabones trasparentes, incoloros ó de color, disolviendo jabon comun bien desecado en alcool. La mezcla se mantiene á un calor suave hasta que la masa esté perfectamente clara: se aparta entonces el fuego, se deja depositar, despues al cabo de algunas horas se echa la masa líquida en moldes de hoja de lata. Este jabon no adquiere inmediatamente una perfecta trasparencia, y por lo tanto no llega á su máximum hasta que el producto está perfectamente seco.

El jabon mas estimado en las artes es el jabon de Marsella. Se prepara con los aceites de olivas á los que se añaden algunas centésimas de aceite de adormideras y de sosa cáustica. Los aceites más convenientes para la fabricacion de este jabon, son los que tienen menos color y contienen más margarina. Los aceites frescos producen igualmente mejores resultados que los aceites añejos.

Se emplean dos clases de sosa: una caústica que marca de 33 á 36° del alcalímetro de Descroizilles; otra, llamada *sosa salada* que está mezclada con una fuerte proporcion de sal marina.

Para preparar el jabon se introducen lejías débiles en grandes calderas, que se llenan poco mas ó menos hasta su cuarta parte, se hierven y se vá añadiendo poco á poco la materia grasa teniendo cuidado de agitar de contínuo la mezcla. En seguida se añade sucesivamente lejía y aceite hasta que la caldera esté suficientemente cargada. Se obtiene de este modo una emulsion que contiene un esceso de materia grasa en un líquido en que solo hay un poco de álcali libre, mezcla que solo puede mantenerse uniforme agitándola contínuamente. En seguida se introduce una lejía más concentrada con objeto de convertir el jabon con esceso de materia grasa en otro jabon con esceso de álcali que sea mucho mas soluble. Esta operacion, que se llama *empastado*, exije por término medio veinticuatro horas, para poderse verificar completamente. Entonces se procede á otro nuevo procedimiento para hacer el jabon más alcalino y separar las lejías. Con este objeto se añaden sosas saladas agitándolo contínuamente. La pasta homogénea y viscosa se trasforma bien pronto en grumos que vienen á reunirse en la superficie. Despues de escurrida la lejía, se trabaja la pasta con paletas para hacerla homogénea, se vácia en moldes y despues de estar completamente fria, se parte en pedazos.

Se conocen dos especies de jabones: el jabon blanco y el marmoleado. Para obtener el primero, se diluye la pasta á una temperatura poco elevada en lejías débiles y se deja en reposo; los jabones de alúmina y hierro se depositan en el fondo: entonces se separa el jabon blanco que sobrenada y se echa en moldes. Para obtener el jabon marmoleado se añade menos lejía; los jabones de alúmina y de hierro que presentan un color azul verdoso, no se depositan entonces completamente y se separan en pequeñas venas que se diseminan en toda la masa, parecidas á las vetas del mármol comun. Los jabones marmoleados contienen de 30 á 35 por 100 de agua en su máximum, mientras que los jabones blancos contienen 40 á 60 por 100.

Se comprende desde luego la ventaja que tiene el consumidor en comprar los jabones marmoleados, puesto que en un peso igual contienen más materia útil.

Los ácidos minerales, aunque estén diluidos en agua, descomponen los jabones, se apoderan de su base y dejan en libertad los ácidos grasos que nadan en la superficie del líquido.

Esta accion se aprovecha para determinar la cantidad de materia grasa contenida en un jabon. Para ello, se pesan exáctamente 10 gr. de materia seca que se tratan con un esceso de ácido clorídrico hirviendo, teniendo cuidado de añadir un peso determinado de cera: la materia grasa viene á reunirse entonces en la superficie del líquido en forma de una capa oleosa que se cuaja por enfriamiento, se lava, se deseca y despues se pesa. Restando del peso obtenido el de la cera que se ha añadido, se obtiene el de la materia grasa que entra en la composicion del jabon.

Para determinar la cantidad de agua contenida en un jabon, se divide en raspaduras muy delgadas y se pesan 5 gr. de ellas para someterlas á una corriente de aire á la accion de una temperatura de 100° hasta que la materia no esperimente pérdida de peso: entonces se determina el peso de la sustancia seca. La diferencia entre el primero y último peso dá á conocer la cantidad de agua que se desprende por la evaporacion.

En cuanto á la proporcion de álcali contenida en un jabon, se puede fácilmente determinar por medio de un ensayo alcalimétrico.

LECCION SEXAGÉSIMA.

MATERIAS ANIMALES.

Principios inmediatos azoados de la sangre, de los huevos, de la leche, de las semillas, etc.—Fibrina, albúmina, vitelina, caseina, glutina, legumina, almandina.=Productos estraidos de los tejidos, de los cartílagos, de los huesos, etc.—Condrina, gelatina.—Derivados de la gelatina y de los compuestos protéicos.—Glicocola, leucina.=Principios inmediatos de la bilis.—Acido taurocólico.—Acido cólico.—Acido hyocólico.—Acido colálico.—Acido colóidico.—Taurina.—Colesterina.—Acido litofélico.=Principios inmediatos de la orina.—Urea.—Generalidades sobre las ureas.—Acido hipúrico.—Acido úrico.—Alantoina.—Derivados del ácido úrico.—Aloxana.—Aloxantina.—Acido tionúrico.—Murexana.—Murexida.=Principios inmediatos de la carne de los animales.—Creatina.—Creatinina.—Sarcosina.—Acido inósico.

MATERIAS ANIMALES.

§ 1293. Terminaremos estas lecciones esponiendo sucintamente la historia de los principales productos azoados de la economía de lós animales y de los vejetales, ya desempeñen un papel más ó menos importante en la verificacion de los fenómenos de la vida, ya que elaborados bajo la influencia de la fuerza vital, sean arrojados fuera como productos de escrecion.

Hasta ahora no nos ha sido permitido reproducir artificialmente mas que estos últimos: en cuanto á las sustancias organizadas, propiamente dichas, no hemos podido rehacer ninguna, resultado que se comprende fácilmente si se tiene en cuenta la enorme diferencia que existe entre los procedimientos de nuestros laboratorios y los que la naturaleza pone en práctica. En efecto, las modificaciones que esperimentan las materias en la economía viva, tienen lugar en aparatos especiales que no pueden separarse del sér organizado para estudiar las reacciones que se verifican sin cambiar completamente las condiciones en que se producen en el sér vivo. Por último, mientras que las reacciones de nuestros laboratorios se efectúan en vasijas inatacables que no intervienen en el fenómeno: en los séres organizados se verifican las reacciones en aparatos cuya materia influye con frecuencia en la produccion de estos fenómenos y viene á darlos asi un carácter enteramente especial.

Vamos á examinar sucesivamente las sustancias mas importantes y mejor conocidas del reino animal, contentándonos con describir sus propiedades mejor conocidas.

Estas sustancias que pertenecen á la organizacion, que son asimilables y

por consiguiente nutritivas, son néutras é incristalizables. Estraidas de las plantas ó de los animales, presentan una completa identidad.

Son poco numerosas y tienen más interés bajo el punto de vista fisiológico que bajo el punto de vista químico.

El peso de su molécula es muy elevado; por consiguiente son muy alterables y susceptibles de esperimentar numerosas modificaciones.

Calentadas fuertemente en contacto del aire, se inflaman y esparcen un olor muy desagradable. Por destilacion producen aceites dotados de propiedades básicas, carbonato de amoniaco en abundancia, y dejan por resíduo un carbon cavernoso y brillante.

Espuestas á la accion simultánea del aire y del agua, estas materias se alteran profundamente; reduciéndose á compuestos más sencillos, se desarrolla además un olor infecto: de aqui el nombre de *fermentacion pútrida* dado á esta descomposicion.

Los ácidos y los álcalis obran sobre estos diferentes compuestos y los trasforman en productos idénticos, sea cualquiera la materia sobre que se opere.

El ácido clorídrico concentrado los disuelve con auxilio de un calor suave, tomando un color azul violado enteramente característico.

M. Mulder, fundándose en la accion que la potasa y la sosa en disolucion ejercen sobre ellas, se ha visto conducido á considerarlas como formadas de un radical comun que asociado á las sales y á proporciones variables de azufre y de fósforo, constituye la *albúmina*, la *fibrina*, la *caseina*. No todos los químicos están conformes acerca de este modo de ver.

PRINCIPIOS INMEDIATOS AZOADOS DE LA SANGRE, DE LOS HUEVOS, DE LA LECHE, DE LAS SEMILLAS, ETC.

§ 1294. El fluido más importante de la economía, la sangre, se separa cuando se abandona á sí mismo, en dos partes distintas: una líquida y de color amarillo bajo, á la que se llama *sucro*, y otra blanda y de color rojo que se designa con el nombre de *coágulo*. Este último contiene una sustancia globulosa, asi como tambien un principio que presenta la forma de fibras delgadas, á que se dá el nombre de *fibrina;* el primero tiene en disolucion un producto designado con el nombre de *albúmina*. Esta albúmina se encuentra en los huevos de todos los animales acompañada de una variedad particular: la *vitelina*. Tambien existe en las semillas de todas las plantas, donde frecuentemente acompaña un producto análogo, si no idéntico, á la fibrina de la sangre. Por último, en la leche se halla un tercer principio dotado de una composicion idéntica á que se dá el nombre de *caseina*.

Vamos á examinar sucesivamente estos diferentes productos.

FIBRINA.

§ 1295. Es uno de los principios más importantes de la sangre y el que produce su coagulacion.

Cuando es pura, la fibrina es de color blanco, lijeramente agrisado, si está húmeda: en estado seco es amarillenta, córnea, dura, diáfana, unas veces amarilla y otras agrisada, y se reduce fácilmente á polvo triturándola. Calentada en contacto del aire, se inflama. Destilada en vasijas tapadas, se destruye completamente.

La fibrina es insoluble en agua fria ó caliente. En contacto con el agua fria se hincha y adquiere otra vez su primitiva elasticidad. Hirviéndola mucho tiempo con agua se disuelve parcialmente, y el agua, arrastrada en forma de vapor, retiene el amoniaco.

La fibrina descompone rápidamente el agua oxigenada, la caseina y la albúmina no producen este efecto.

El ácido sulfúrico diluido en contacto con la fibrina fresca, se une con ella, la disuelve con auxilio de la ebulicion; el líquido evaporado deja un producto gomoso que contiene una fuerte proporcion de azoe.

El ácido azótico en frio se une del mismo modo con la fibrina. Haciendo intervenir el calor, se descompone la fibrina. El producto principal de esta reaccion es una materia amarilla designada con el nombre de ácido *xantoprotéico*, que podria tambien producirse sometiéndo al mismo tratamiento la caseina ó la albúmina.

El ácido azótico concentrado en contacto con la fibrina, la hincha convirtiéndola en una jalea, que se disuelve bastante bien en el agua caliente.

El ácido clorídrico concentrado hincha tambien la fibrina, en frio, y despues la disuelve tomando un color azul violado intenso.

El agua que contenga $^1/_{1000}$ de ácido clorídrico, hincha tambien la fibrina trasformándola en una especie de jalea que presenta un volúmen mucho mas considerable que el de la fibrina empleada.

El agua acidulada con ácido bromídrico produce el mismo efecto, y con una pequeña cantidad de ácido acético, dá un resultado enteramente semejante, solo que su accion es más lenta.

Añadiendo á estas mezclas una pequeña cantidad de *gasterasa*, sustancia azoada que se encuentra en el jugo gástrico y que se conduce como los fermentos, la fibrina desaparece prontamente. Esta esperiencia permite esplicar la disolucion de las materias fibrinosas en el acto de la digestion.

La fibrina se disuelve en una disolucion diluida de potasa cáustica: el ácido azótico añadido en lijero esceso, precipita la fibrina dotada de su composicion primitiva.

A una temperatura de 36 á 40°, 300 partes de fibrina fresca, se disuelven fácilmente en un líquido compuesto de

Nitrato de potasa.	50
Sosa cáustica.	5
Agua.	500

De este modo se obtiene un líquido coagulable por el calor, que reproduce las principales propiedades de la albúmina.

El tanino se une con la fibrina, formando una masa imputrescible que se hace muy dura por desecacion. La solucion de la fibrina en la potasa se precipita con el sublimado corrosivo, el sulfato de cobre y el acetato de plomo.

La fórmula que representa mejor la composicion de la fibrina es la siguiente:

$$C^{48}H^{36}Az^6O^{16}.$$

Para preparar esta materia, basta agitar la sangre con una escobilla en el momento en que se acaba de sacar de las venas de un animal, la fibrina se adhiere bien pronto en forma de largos filamentos que se lavan en seguida repetidas veces con agua destilada á fin de quitarles completamente la materia colorante. Por tratamientos repetidos con auxilio del alcool y del éter, se llega á privarla completamente de la materia grasa que le acompaña.

La fibrina se halla no solamente en la sangre, sino tambien en la carne de los animales. Igualmente se encuentra en las semillas de los cereales y en los zumos sacados de ciertas plantas.

Al lado de la fibrina se halla en el coágulo una materia globulosa designada con el nombre de *globulina*, que se aisla por medio de una disolucion de sulfato de sosa, que no la disuelve pero en la que se conserva intacta.

ALBÚMINA.

§ 1296. Esta materia existe bajo dos formas distintas: líquida, tal como se encuentra en los fluidos de la economía animal; sólida é insoluble, como en la clara de huevo cocido.

La albúmina se halla en estado de disolucion en la sangre, puede combinarse con la sosa; empero añadiendo ácido acético para saturar el álcali, no se precipita albúmina.

La albúmina existe tambien en la clara de huevo; pero parece diferente de la que está contenida en el suero; en efecto, mientras que esta última no se coagula con el éter ni con la esencia de trementina, la primera lo verifica completamente.

Se encuentra tambien en el quilo, en la linfa, en el licor amniótico y generalmente en los diferentes líquidos de la economía.

Evaporadas en el vacío las disoluciones de albúmina, abandonan esta sustancia en forma de una masa trasparente, amorfa, hendida, ligeramente amarillenta y sin sabor.

La albúmina líquida empieza á coagularse hácia los 65°, á 75 la coagulacion es completa: si la disolucion está muy diluida, no se cuaja en una masa coherente: únicamente se separa en copos que vienen á reunirse en la superficie, formando espuma. Esta propiedad esplica suficientemente el papel que desempeña la albúmina en la clarificacion de los líquidos de naturaleza orgánica.

El alcool coagula la albúmina, lo mismo que el calor.

La albúmina coagulada calentada en medio del agua á cerca de 150° en tubos cerrados, se disuelve completamente formando un líquido que no tiene la propiedad de coagularse.

Sometida á la destilacion seca, dá agua, carbonato, sulfidrato y cianidrato de amoniaco, un aceite de olor infecto que contiene bases amoniacales y se obtiene además por resíduo un abundante depósito de un carbon cavernoso y brillante.

Abandonada á sí misma, se descompone espontáneamente dando numerosos productos y manifestándose además el olor repugnante que se observa en la fermentacion de las sustancias animales.

Algunos ácidos forman con la albúmina combinaciones enteramente insolubles Ejemplos: ácidos metafósforico, azótico y sulfúrico.

El ácido clorídrico concentrado disuelve la albúmina desarrollando el color tan característico azul violado.

Una solucion concentrada de potasa ó de sosa forma con la albúmina una combinacion que presenta el aspecto de una jalea y se disuelve completamente en agua pura. Calentada con una disolucion de estos álcalis, desprende amoniaco y se producen compuestos ácidos que quedan unidos con la materia alcalina.

Añadiendo una pequeña cantidad de sustancias alcalinas, la albúmina adquiere los caractéres de la caseina.

La barita, la estronciana y la cal, forman con esta materia compuestos insolubles que despues de secos adquieren una dureza comparableá la de la piedra.

Haciendo obrar la pila sobre la clara de huevo que contenga una cantidad notable de sal marina, esta última se descompone. Resulta ácido clorídrico que se reune en el polo positivo, y sosa que forma en el polo negativo con la albúmina, una combinacion gelatinosa análoga al mucus.

Mezclando albúmina con ciertas sales metálicas y añadiendo en seguida una cantidad de potasa superior á la que sería necesaria para descomponer la sal, el óxido forma una combinacion soluble con la albúmina. Ejemplo: sales de hierro ó de cobre, con albúmina y potasa.

La albúmina forma con el bicloruro de mercurio una combinacion completa-

mente insoluble. Asi es que la albúmina es el mejor antidoto en los casos de envenenamiento por el sublimado corrosivo.

El prusiato amarillo de potasa precipita inmediatamente de color blanco la solucion de la albúmina en los líquidos ácidos: si el líquido es alcalino, el precipitado solo aparece despues de neutralizado.

La infusion de nuez de agallas precipita abundantemente la albúmina de su disolucion acuosa.

La albúmina evaporada en el vacío y reducida al estado seco, puede mantenerse por algun tiempo á 100° y disolverse en seguida completamente en agua.

Cuando la albúmina alcalina se abandona á sí misma, se descompone, esparce un olor fétido, y se ven desarrollarse en la masa una multitud de animalillos. Si se acidula ligeramente el licor, se ven aparecer corpúsculos redondeados que constituyen los primeros rudimentos de un vejetal conocido con el nombre de *Pinicillum glaucum*.

La albúmina coagulada y la albúmina soluble tienen exactamente la misma composicion y es probablemente una modificacion isomérica. Además tiene sensiblemente la misma composicion que la fibrina y puede, como ella, representarse por la fórmula:

$$C^{48}H^{36}Az^{6}O^{16}.$$

La albúmina se encuentra no solo en los animales, sino tambien en las plantas. Su composicion y sus propiedades son idénticas á las de la albúmina animal.

Puede obtenerse la albúmina pura triturando la clara de huevo en un mortero con agua y filtrando la disolucion: se separa asi la albúmina de las membranas que la acompañan: el líquido filtrado se precipita por el alcool: el depósito se pone en seguida en digestion en éter que quita la materia grasa.

VITELINA.

§ 1297. Es la materia azoada contenida en la yema de huevo. Se estrae fácilmente tratando la yema de huevo cocido privada de sus membranas y gruesamente pulverizada con éter que la despoja de su materia grasa. Despues de apurada completamente queda una sustancia de hermoso color blanco, fácil de reducir á polvo. Para obtenerla en estado soluble basta diluir en mucha agua yema de huevo fresca y esperar á que se aclare el líquido. El líquido que sobrenada se coagula entre 70 y 75° como la albúmina comun. Esta materia que difiere de la albúmina por algunas propiedades, tiene exáctamente la misma composicion.

MM. Fremy y Valenciennes han hallado en las yemas de huevo de los peces cartilaginosos una sustancia diferente de la vitelina bajo el punto de vista de las propiedades, pero que presenta sensiblemente la misma composicion y que designan con el nombre de *ichthidina*. Tambien en los huevos de otros pescados han indicado una sustancia particular á que han llamado *ichtalina*.

Estos diferentes productos contienen por término medio:

Carbono.	52,5
Hidrógeno..	7,1
Azoe.	16,0
Oxígeno.	25,4
	100,0

CASEINA.

§ 1298. Esta materia se halla en la leche acompañada de lactosa, de diversas materias grasas que constituyen la manteca y de diferentes sales.

La caseina pura se obtiene añadiendo ácido sulfúrico diluido á leche reciente y calentada, y entonces se separa en forma de copos voluminosos que se malaxan muchas veces con agua pura. La caseina se disuelve en seguida en una solucion concentrada de carbonato de sosa.

Dejando el líquido en reposo, la manteca sube á la superficie, sobre todo si se opera en vasijas anchas y planas, y se obtiene un líquido claro que contiene caseina en disolucion; añadiendo ácido sulfúrico moderadamente, se separa esta última y se purifica despues tratándola convenientemente con agua, alcool y éter.

Puede obtenerse más sencillamente echando en la leche hirviendo algunas gotas de vinagre que producen la coagulacion instantánea. La caseina pura se estrae del coágulo lavándole con agua y despues apurándole con alcool y éter.

La caseina pura apenas es soluble en agua. Despues de seca á 140° enrojece el papel azul de tornasol.

Se descompone por destilacion seca y dá los mismos productos que la albúmina y la fibrina.

Evaporando una disolucion de caseina, se forma en la superficie del líquido una película blanca: que es la que se descubre en la superficie de la leche cuando se calienta.

El alcool coagula una solucion de caseina. Hirviendo el líquido se disuelve una porcion de la caseina.

La caseina forma con la potasa y la sosa combinaciones solubles y con la barita, la estronciana y la cal combinaciones insolubles.

El tanino precipita abundantemente la caseina de sus disoluciones.

La caseina abandonada en contacto del aire y del agua esperimenta una completa descomposicion; se desprende olor fétido y se obtiene como producto principal de esta especie de fermentacion, una materia designada con el nombre de *aposepedina*. Esta sustancia se forma igualmente por la accion de los ácidos y de los álcalis sobre la fibrina, la albúmina y la caseina.

La caseina tiene exáctamente la misma composicion que la albúmina. Como esta última, puede representarse por la fórmula:

$$C^{48}H^{36}Az^{6}O^{6}.$$

GLUTINA.

§ 1299. Cuando se malaxa la pasta hecha con harina de trigo bajo un chorro de agua, esta última arrastra consigo la fécula y las sustancias solubles y se obtiene como resíduo una sustancia gris amarillenta elástica, de olor particular, á que se dá el nombre de *gluten*.

Haciendo hervir con alcool este último producto que está principalmente formado por una materia análoga á la fibrina de la sangre, este vehículo retiene en disolucion una materia que abandona por evaporacion y que es la glutina impura; pues que se halla manchada por una cantidad más ó menos abundante de una materia grasa, de la que se le priva por medio del éter.

Esta materia se halla en mayor ó menor proporcion en los diferentes cereales. Como las sustancias anteriores, se disuelve en ácido clorídrico comunicándole el color azul violáceo característico.

En presencia del agua, el gluten se altera contínuamente, se hincha y deja desprender gas; se ablanda, acaba por liquidarse esparciendo un olor pútrido. En estas diferentes fases, el gluten se trasforma en diversos fermentos como las materias albuminoideas. La *diastasa*, fermento que se produce en la germinacion de las semillas de los cereales, proviene de las modificaciones que esperimenta este producto.

La glutina posee la misma composicion que la albúmina y la caseina.

LEGUMINA.

§ 1300. Esta sustancia, descubierta por Braconnot en los guisantes y las judías, tiene una analogía muy manifiesta con la caseina.

Es soluble en agua fria, insoluble en alcool y éter: forma con el ácido acético un precipitado que se disuelve en un esceso de reactivo. Se disuelve enlos álcalis libres y carbonatados, asi como en las aguas de barita y de cal: forma con el sulfato de cal una combinacion completamente insoluble: lo cual esplica el por qué se endurecen los guisantes y las judías cuando se hierven con aguas selenitosas, tales como las de los pozos de las cercanías de Paris. Por último, la legumina dá con el ácido clorídrico, el color azul hermoso característico de las materias albuminoideas.

ALMANDINA.

§ 1301. En las diversas clases de almendras y especialmente en las de las rosáceas, se halla una sustancia muy soluble en agua, insoluble en alcool y éter, coagulable por el calor y precipitable por todos los ácidos, aun por el ácido acético diluido, y á la que M. Dumas y yo hemos llamado *almandina*. El ácido clorídrico concentrado produce con ella el hermoso azul violado que caracteriza á todas las materias albuminoideas.

Para prepararla se reduce la pasta de almendras á polvo y se pone en digestion con agua destilada fria; se echa todo sobre una tela tupida y al líquido claro se añade gota á gota ácido acético diluido hasta que cese de formarse precipitado. Si la disolucion es diluida, el precipitado presenta un aspecto pulverulento; por el contrario, si es concentrada, este precipitado se separa en forma de una masa blanca de aspecto nacarado, se purifica lavándola con agua destilada, despues con alcool, y por último, volviéndolaá tratar con éter.

TEJIDOS ANIMALES.—CONDRINA, GELATINA Y SUS DERIVADOS.

§ 1302. La piel, el tejido de los huesos, la materia córnea, los cartílagos, etc., ceden al agua con que se hierven una materia que por enfriamiento se cuaja en forma de jalea. Los cartílagos no producen una materia idéntica á la que dá la piel y el tejido de los huesos. Ambos productos, que tienen una composicion notablemente distinta, presentan la misma que las sustancias que los han producido, ofreciendo asi uno de estos casos de isomeria que presentan á cada paso las materias orgánicas; el primero ha recibido el nombre de *condrina*, el segundo el de *gelatina*.

La condrina se obtiene hirviendo con agua cartílagos costales hechos pedacitos; el líquido filtrado se evapora hasta sequedad con auxilio de un calor suave: el resíduo tratado por éter que se apodera de la materia grasa deja la condrina pura. Casi todos los ácidos minerales y orgánicos precipitan la condrina de sus disoluciones.

El mismo ácido carbónico la precipita en forma de copos que se reunen para formar un depósito blanco muy dividido.

La análisis de lacondrinaproduce por término medio los números siguientes:

Carbono.	49,3
Hidrógeno	6,6
Azoe.	14,5
Oxígeno.	29,6
	100,0

La *gelatina* es una materia conocida antes que la condrina y esparcida con más abundancia.

Cuando está pura es incolora, inodora, insípida, trasparente y de gran coherencia. Es más pesada que el agua. Calentada fuertemente, se funde; despues se inflama esparciendo un olor análogo al del cuerno quemado.

Destilada la gelatina dá un líquido acuoso cargado de sales amoniacales, de bases amoniacales, de aceites indiferentes, de productos bituminosos y deja un abundante resíduo de carbon.

Se ablanda en agua fria y se hincha sin disolverse en ella. Se disuelve con auxilio de un calor suave: la disolucion clara se cuaja por enfriamiento en una jalea cuya consistencia varía con el estado de concentracion del líquido.

Un liquido que contiene $^1/_{100}$ de su peso de gelatina, puede tambien cuajarse en forma de jalea; pero el que no contiene más que $^1/_{150}$ no se solidifica.

No todos los ejemplares de gelatina dan los mismos resultados.

Hervida por mucho tiempo con agua, la gelatina pierde la propiedad de cuajarse en forma de jalea: tambien la pierde cuando empieza á agriarse.

La cola de pescado produce una gelatina de escelente calidad.

La gelatina apenas es soluble en alcool; echado este líquido en su disolucion acuosa, se separa una materia coherente, elástica, de aspecto fibroso.

La gelatina humedecida, en presencia del alcool se deshidrata contrayéndose bastante. Esta propiedad se ha utilizado para reducir las dimensiones de grabados obtenidos sobre una hoja de gelatina muy hidratada. Haciendo la operacion inversa, se obtiene una dilatacion de la hoja que agranda las imágenes con la misma regularidad.

Haciendo pasar cloro burbuja á burbuja por una disolucion de gelatina, se separa una materia blanca, elástica, que malaxada en agua toma un aspecto cambiante. Algunos químicos consideran este compuesto como formado de gelatina y ácido cloroso.

Ni el bromo ni el yodo se conducen del mismo modo.

El ácido acético concentrado, en contacto con la gelatina blanda, la disuelve completamente.

El ácido azótico ataca vivamente la gelatina con auxilio del calor y dá numerosos productos, en cuyo número figura el ácido oxálico.

El ácido sulfúrico concentrado convierte la gelatina en dos productos cristalizados, la leucina y el azúcar de gelatina. Una mezcla de ácido sulfúrico y de peróxido de manganeso, dá productos muy numerosos, en el número de los cuales figuran el ácido cianídrico, la esencia de almendras amargas y diferentes aldehidas del grupo acético.

La potasa y la sosa cáustica producen las mismas trasformaciones que el ácido sulfúrico.

La gelatina se combina con muchas sales y disuelve grandes cantidades de fosfato de cal.

El alumbre, el sulfato de hierro y el acetato de plomo, no precipitan la gelatina de sus disoluciones.

Las sales de protóxido y de peróxido de mercurio, precipitan abundantemente la gelatina.

Las disoluciones de oro y de plata no la precipitan.

El sulfato de platino la precipita en copos pardos y viscosos.

El tanino precipita abundantemente la gelatina. Estas combinaciones presentan tan débil solubilidad, que se descubre fácimente $^1/_{500}$ de gelatina en un líquido con la infusion de nuez de agalla.

La composicion de la gelatina se representa por la fórmula:

$$C^{12}H^{10}Az^2O^4$$

ó más probablemente por un múltiplo de esta fórmula.

Entre la fibrina, la caseina, la albúmina y la gelatina, existen relaciones análogas á las que se observan entre la celulosa, el almidon, la destrina y la

glucosa. Estas semejanzas han conducido á suponer á M. Hunt que las materias animales pueden derivarse de estos productos ternarios por la accion del amoniaco. Segun este químico podria esplicarse del modo siguiente la formacion de la gelatina:

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}}_{\text{Celulosa ó isoméricos.}}+2AzH^{5}=\underbrace{C^{12}H^{10}Az^{2}O^{4}}_{\text{Gelatina.}}+6HO.$$

Del mismo modo podria esplicarse la formacion de la fibrina, de la albúmina y de la caseina.

La gelatina se obtiene hirviendo por más ó menos tiempo con agua á la presion ordinaria ó á una superior huesos, pezuñas, cuernos de animales, despojos de pieles, etc., sustancias que contienen un principio insoluble isomérico de la gelatina y susceptible de convertirse en esta sustancia por un simple cambio de isomeria. La solucion clarificada y despues concentrada, se cuaja por enfriamiento en una jalea trémula que se corta en placas delgadas para que despues de secas adquieran una gran dureza.

La variedad más pura de gelatina, que se designa con el nombre de *cola de pescado* ó de *ictiocola*, no es mas que la membrana interna de la vejiga natatoria de ciertas variedades de sollo muy comunes en Prusia.

A las materias protéicas y gelatinosas deben referirse algunos productos de los que dos, sobre todo, presentan un marcado interés, la *glicocola* y la *leucina*: Vamos á trazar sucintamente su historia.

GLICOCOLA Ó AZÚCAR DE GELATINA.

§ 1303. Haciendo hervir por muchas horas gelatina con ácido sulfúrico diluido, neutralizando el líquido con creta y despues evaporando el líquido filtrado hasta la consistencia de jarabe, obtuvo Braconnot una sustancia cristalizada, de sabor dulce y azucarado, á la que dió el nombre de *azúcar de gelatina* que despues se ha reemplazado por el de *glicocola*. La accion de los álcalis potasa ó sosa sobre la gelatina, conduce al mismo resultado.

Despues de esta época, M. Desaignes ha descubierto un medio mas sencillo de preparacion que produce además esta sustancia en un gran estado de pureza. Consiste en hacer hervir ácido hipúrico con una disolucion concentrada de ácido clorídrico. Fijando este último en esta circunstancia 2 equivalentes de agua, se trasforma, en efecto, en ácido benzóico y glicocola, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$\underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Ac. hipúrico.}}+2HO=\underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glicocola.}}+\underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Ac. benzóico.}}.$$

M. Strecker se ha procurado igualmente glicocola por el fraccionamiento de uno de los principios inmediatos de la bilis, el ácido cólico, bajo la influencia de los álcalis. En efecto, tenemos:

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{Ac. cólico.}}+2HO=\underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glicocola.}}+\underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Ac. colálico.}}.$$

§ 1304. Sea cualquiera el método que se haya empleado para su preparacion, la glicocola tiene la forma de prismas aplastados ó de tablas agrupadas que presentan con frecuencia bastante volúmen. Su sabor es azucarado, son poco solubles en agua fria y la disolucion no fermenta en contacto de la levadura de cerveza. Es insoluble en éter, lo mismo que en alcool absoluto.

Sometida á la accion del calor, la glicocola se funde, despues pardea, desprende gases, productos amoniacales, asi como tambien un sublimado cristalino

y queda un resíduo de carbon. Fundida con hidrato de potasa, deja desprender bastante hidrógeno y amoniaco; el resíduo contiene cianuro y oxalato.

Los ácidos se combinan con la glicocola dando productos perfectamente cristalizados, y la destruyen por una ebulicion prolongada.

Una mezcla de ácido sulfúrico y de peróxido de manganeso, la destruye rápidamente á la temperatura de la ebulicion; se desprende ácido carbónico y cianídrico como lo indica la ecuacion:

$$C^4H^5AzO^4+4HO=2CO^2+C^2AzH+4HO.$$

La glicocola forma con las bases combinaciones que se obtienen con la mayor facilidad hirviendo su disolucion con los diferentes óxidos metálicos. Su composicion se representa por la fórmula:

$$C^4H^4MAzO^4.$$

La glicocola se combina tambien con un gran número de sales. Su composicion se representa por la fórmula:

$$C^4H^5AzO^4.$$

Si se conociese la aldehida metílica, se convertiria fácilmente en glicocola, empleando un procedimiento fundado en el que sirve para producir la alanina y que consiste en hacer obrar sobre la aldehida vínica el ácido cianídrico y el agua bajo la influencia del ácido clorídrico. Tendríamos en efecto:

$$C^2H^2O^2+C^2AzH+2HO=C^4H^5AzO^4.$$

LEUCINA.

§ 1305. Al lado de la glicocola debe colocarse un producto homólogo que se deriva de las materias albuminosas lo mismo que la glicocola se deriva de la gelatina.

Hemos visto anteriormente que abandonando la caseina á la accion del aire y del agua, entra en fermentacion, desprende un olor muy fétido y dá una sustancia particular cristalizable, observada primero por M. Proust y que Braconnot, que emprendió despues su estudio, designó con el nombre de *aposepedina.*

Hirviendo fibrina con ácido sulfúrico diluido, ó bien haciendo obrar la potasa cáustica sobre la fibrina, la albúmina ó la caseina, se obtiene una materia cristalizable llamada *leucina.* El análisis y el exámen de las propiedades de ambos cuerpos, demuestran claramente que son completamente idénticos.

La leucina producida por la putrefaccion de las materias animales ó por la accion de los ácidos y de los álcalis sobre las mismas sustancias, puede obtenerse por otras reacciones mucho mas sencillas, que nos ilustran acerca de su verdadera naturaleza y nos demuestran que es homóloga de la glicocola y de la alanina.

En efecto, la leucina puede producirse lo mismo que esta última sustancia por la accion del ácido cianídrico sobre la aldehida valérica: tenemos pues:

$$C^{10}H^{10}O^2+C^2AzH+2HO=C^{12}H^{13}AzO^4.$$

Este mismo producto puede tambien obtenerse por la reaccion del óxido de plata sobre la thialdina, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$C^{12}H^{13}AzS^4+4AgO=4AgS+C^{12}H^{13}AzO^4.$$

Cuando está pura, la leucina se presenta en forma de escamitas nacaradas, suaves al tacto, más lijeras que el agua y que tienen la mayor analogía con la colesterina. Es poco soluble en agua fria y se disuelve fácilmente en agua caliente; en el alcool comun es poco soluble, menos todavía en el alcool absoluto é insoluble en éter.

Se sublima á 170° sin fundirse y dando copos que presentan el aspecto de la nieve: se disuelve en los ácidos y forma combinaciones cristaliza-

bles: se combina tambien con las bases y las sales lo mismo que la glicocola.

Puesta en fusion con su peso de potasa cáustica hasta que el amoniaco que desprende se mezcle con el hidrógeno libre, la leucina se trasforma en valerato de potasa.

Hirviéndola con una mezcla de ácido sulfúrico y de peróxido de manganeso se fracciona dando valeronitrilo, ácido carbónico y agua. Así lo indica la ecuacion siguiente:

$$C^{12}H^{13}AzO^{4}+4O=C^{10}H^{9}Az+2CO^{2}+4HO.$$

El ácido nitroso la descompone como la glicocola.

La composicion de la leucina se espresa por la fórmula:

$$C^{12}H^{13}AzO^{4}.$$

Hasta ahora conocemos pues una série de cuerpos homólogos dotados de funciones químicas enteramente semejantes, cuyo primer término es todavía desconocido: esta série puede representarse por las fórmulas:

	$C^{2}H^{3}AzO^{4}$?
Glicocola.	$C^{4}H^{5}AzO^{4}$.
Alanina	$C^{6}H^{7}AzO^{4}$
	$C^{8}H^{9}AzO^{4}$?
	$C^{10}H^{11}AzO^{4}$.?
Leucina	$C^{12}H^{13}AzO^{4}$.
. . . .	

Es probable que á cada aldehida corresponda un compuesto de esta forma.

PRINCIPIOS INMEDIATOS DE LA BILIS.

§ 1306. La bilis es un líquido viscoso, segregado por el hígado y recojido en un reservatorio particular desde el que se vierte en la parte del intestino que está inmediatamente despues del estómago.

Este líquido presenta unas veces color verde amarillento y otras verde pardo. Su olor enteramente especial es nauseabundo. Su sabor, primero amargo tiene un dejo dulzaino. Unas veces presenta una reaccion ácida y alcalina, otras es completamente néutra. Espuesto al aire, este líquido se altera y se descompone pronta y completamente.

La bilis contiene numerosos productos y muy interesantes que en estos últimos años ha estudiado con el mayor cuidado M. Streeker. Los principales productos contenidos en la bilis pueden formularse del siguiente modo:

Acido taurocólico.	$C^{52}H^{45}AzS^{2}O^{14}$
Acido cólico.	$C^{52}H^{43}AzO^{12}$
Acido hiocólico.	$C^{54}H^{43}AzO^{10}$.

Vamos á examinar estos diferentes productos sucintamente, sobre todo bajo el punto de vista de las metamórfosis que pueden esperimentar por parte de los reactivos.

ACIDO TAUROCÓLICO.

§ 1307. Este ácido se encuentra en muy corta proporcion en la bilis de buey y constituye casi esclusivamente la bilis de la mayor parte de los peces. En ámbos casos se halla combinado con la sosa.

Para estraerle se añade acetato néutro de plomo á la bilis hasta que no se forme más precipitado, se filtra, despues se añade al líquido filtrado sub-acetato de plomo, hasta que el precipitado perfectamente blanco presente una consistencia emplástica: se lava este precipitado, se deja en suspension en agua y en seguida se descompone con ácido sulfídrico. De este modo se obtiene sulfuro de plomo insolúble y ácido taurocólico que queda disuelto en el líquido: se filtra,

se evapora y por último se obtiene un polvo blanco que no presenta ningun indicio de cristalizacion.

El ácido taurocólico esperimenta por parte de las disoluciones alcalinas hirviendo un fraccionamiento muy notable. En efecto, se transforma fijando 2 equivalentes de agua en ácido colálico y en taurina, segun lo espresa la ecuacion:

$$\underbrace{C^{52}H^{45}AzS^2O^{14}}_{\text{Ac. taurocólico.}}+2HO=\underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Ac. colálico.}}+\underbrace{C^4H^7AzS^2O^6}_{\text{Taurina.}}$$

La composicion del ácido taurocólico se espresa por la fórmula:

$$C^{52}H^{45}AzS^2O^{14}.$$

ACIDO CÓLICO.

§ 1308. Este ácido unido con la sosa forma la parte esencial de la bilis de buey. Para separarle, se echa en la bilis reciente acetato de plomo que forma un abundante precipitado. Se hierve este último con alcool de $^{85}/_{100}$, despues se filtra el líquido hirviendo de modo que se obtenga una solucion bastante concentrada para que se cuaje por enfriamiento. Por el líquido caliente se hace atravesar una corriente de ácido sulfídrico: se separa el sulfuro de plomo filtrándole: se lava con bastante agua; cuando el líquido empieza á enturbiarse se cesa de añadir agua y se deja el líquido en reposo. Al cabo de algunas horas se halla lleno de cristales que se echan sobre un filtro y se lavan con agua fria. Se le priva de otro ácido que le acompaña en corta cantidad tratándole con agua hirviendo que no disuelve mas que el ácido cólico y le abandona por enfriamiento en forma de cristales. Preparado asi el ácido cólico tiene la forma de agujas delgadas, blancas, voluminosas que despues de secas toman un aspecto sedoso. Una parte de este ácido exije 300 de agua fria para disolverse y una cantidad cerca de tres veces menor de agua hirviendo. Se disuelve fácilmente en alcool: esta disolucion produce por evaporacion en baño de maría un resíduo de aspecto resinoso. La disolucion alcoólica mezclada con agua toma un aspecto lechoso y deja depositar bien pronto agujas delgadas.

El ácido cólico se disuelve fácilmente en la disolucion acuosa de amoniaco, asi como tambien en las disoluciones diluidas de potasa, de sosa y de barita: de este modo se obtienen combinaciones que producen cristales muy limpios. Hirviéndole con lejías alcalinas algo concentradas, se fracciona como el ácido taurocólico en ácido colálico y en glicocola, fijando 2 equivalentes de agua; como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$\underbrace{C^{12}H^{43}AzO^{12}}_{\text{Ac. cólico.}}+2HO=\underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Ac. colálico.}}+\underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glicocola.}}$$

Los ácidos sulfúrico y clorídrico concentrados disuelven con facilidad el ácido cólico á la temperatura ordinaria sin alterarle. Si se hierven estas disoluciones, el ácido cólico pierde dos equivalentes de agua, trasformándose en un nuevo ácido designado con el nombre de *ácido colónico*; cuya reaccion se esplica por la ecuacion:

$$C^{52}H^{43}AzO^{12}=2HO+C^{52}H^{41}AzO^{10}.$$

Cuando se sostiene por largo tiempo la ebulicion con el ácido clorídrico, se obtiene primero ácido coloídico y glicocola: el ácido coloídico á su vez se trasforma en un producto completamente insoluble en el alcool frio, al que se dá el nombre de *dislisina*.

La formacion de estos diferentes productos se puede esplicar por las ecuaciones siguientes:

$$C^{52}H^{43}AzO^{12} = C^{48}H^{38}O^{8} + C^{4}H^{5}AzO^{4}$$

Ac. cólico. Ac. coloídico. Glicocola.

y

$$C^{52}H^{43}AzO^{12} = C^{48}H^{36}O^{6} + C^{4}H^{5}AzO^{4} + 2HO.$$

Acido cólico. Dislisina. Glicocola.

El ácido cólico es un ácido monobásico que con las bases forma sales susceptibles de cristalizar fácilmente.

La porcion de ácido cólico impuro que ha resistido disolverse en el agua hirviendo, se compone de tablas exágonas de aspecto nacarado: este producto que no se diferencia del ácido cólico mas que en el aspecto y solubilidad, siendo por lo demás exactamente igual su composicion, ha recibido el nombre de *ácido paracólico*.

ACIDO HIOCÓLICO.

§ 1509. Este producto forma en estado de combinacion con la sosa la parte principal de la bilis del cerdo. Para aislarle se añaden cristales de sulfato de sosa á la bilis recien estraida y se espone la mezcla por muchas horas en baño de arena. Conforme se va disolviendo el sulfato de sosa, se precipita el hiocolato de esta base, arrastrando consigo mucus y materia colorante amarilla. Cuando se ha enfriado completamente el líquido, se echa el precipitado sobre un filtro, se lava con una disolucion de sulfato de sosa, se seca y se trata por alcool hirviendo que solo disuelve el hiocolato de sosa. Añadiendo ácido sulfúrico diluido á la disolucion del hiocolato de sosa, se obtiene un precipitado que se lava con agua y se trata con alcool.

El ácido hiocólico puro se presenta en forma de una materia resinosa, blanca, fusible en agua hirviendo. Es muy poco soluble en agua, á la que sin embargo comunica una reaccion ácida. Es enteramente insoluble en el éter. Con las bases forma sales, de las que la mayor parte no cristalizan. El ácido hiocólico esperimenta por la accion de los reactivos modificaciones análogas á las que presenta el ácido cólico, segun lo indican las siguientes ecuaciones:

$$C^{54}H^{43}AzO^{10} + 2HO = C^{50}H^{40}O^{8} + C^{4}H^{5}AzO^{4}$$

Ac. hiocólico. Ac. hiocolálico. Glicocola.

y

$$C^{54}H^{43}AzO^{10} = C^{50}H^{38}O^{6} + C^{4}H^{5}AzO^{4}.$$

Ac. hiocólico. Hiodislisina. Glicocola.

ACIDO COLÁLICO.

§ 1510. Este producto, que se origina de la reaccion de los álcalis sobre los ácidos cólico y taurocólico, se presenta bajo dos formas cristalinas perfectamente distintas, segun que se precipita en una disolucion alcoólica ó en una disolucion etérea. Cristalizado en el alcool se presenta en forma de tetraedros, en otro caso lo verifica en tablas rombales.

El ácido colálico á la temperatura de 200° se convierte en ácido coloídico, y á los 290° en dislisina, perdiendo los elementos del agua. En efecto tenemos:

$$C^{48}H^{40}O^{10} - 2HO = C^{48}H^{38}O^{8}.$$

Ac. colálico. Ac coloidico.

y

$$\underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Ac. colálico.}}-4HO=\underbrace{C^{48}H^{36}O^{6}}_{\text{Dislisina.}}$$

Destilado el ácido colálico, dá un aceite amarillento, dejando un escaso resíduo carbonoso. Este ácido forma con las bases sales de las que algunas son capaces de cristalizar.

La composicion del ácido colálico se espresa por la fórmula:

$$C^{48}H^{40}O^{10}.$$

ACIDO COLOÍDICO.

§ 1511. Este ácido es sólido, blanco, insoluble en agua, muy soluble en el alcool, insoluble en el éter: se funde en el agua hirviendo sin descomponerse sensiblemente. Se combina con las bases y descompone los carbonatos: á los 290° se convierte en dislisina perdiendo dos equivalentes de agua.

La composicion del ácido coloídico se representa por la fórmula:

$$C^{48}H^{38}O^{8}.$$

TAURINA.

§ 1512. Resulta este cuerpo de la metamórfosis del ácido taurocólico bajo la influencia de los álcalis hirviendo. Se le obtiene hirviendo la bilis con un esceso de ácido clorídrico, filtrándolo, añadiendo al líquido cinco ó seis veces su peso de alcool hirviendo y dejándolo enfriar: la taurina se cuaja por enfriamiento en cristales radiados. Se la purifica redisolviéndola en agua hirviendo, de la que se separa por enfriamiento en forma de cristales voluminosos.

La taurina se presenta en forma de prismas incoloros y trasparentes, que crujen al masticarlos y tienen sabor picante. Son perfectamente néutros y no se alteran á los 100°, ni aun á 220° ó 230°. Por la destilacion seca se descomponen enteramente produciendo un aceite pardo empireumático y un líquido amarillo que encierra sales amoniacales y enrojece fuertemente las sales de peróxido de hierro: dejan un resíduo carbonoso.

Es soluble en agua, más en caliente que en frio: casi insoluble en alcool absoluto. El ácido sulfúrico, el azoótico y el agua régia, no le alteran ni aun á la temperatura de la ebulicion: su composicion se espresa por la fórmula:

$$C^{4}H^{7}AzS^{2}O^{6}.$$

Como el isetionato de amoniaco no difiere de la taurina mas que por los elementos de 2 equivalentes de agua, segun lo espresa la ecuacion:

$$\underbrace{C^{4}H^{5}S^{2}O^{7},AzH^{4}O}_{\text{Isetionato de amoniaco.}}=\underbrace{C^{4}H^{7}AzS^{2}O^{6}}_{\text{Taurina.}}+2HO.$$

cree Mr. Strecker que sometiendo esta sal á la accion de una temperatura conveniente, podria convertirse en taurina: asi lo ha confirmado la esperiencia. En efecto, sometiendo por algun tiempo dicho isetionato á la temperatura de 220° pierde de 10 á 12 por 100 de agua, dejando un resíduo amarillento que purificado por el alcool y el agua, dá unos magníficos cristales que tienen la más completa semejanza con la taurina natural. Es muy notable este modo de reproducir la taurina y esplica perfectamente su constitucion, pero no permite venir en conocimiento del modo como ha podido originarse en el organismo vivo.

MM. Valenciennes y Fremy han indicado recientemente la existencia de este producto en los músculos de los moluscos.

COLESTERINA.

§ 1513. Esta sustancia, cuya existencia en la bilis del hombre y de muchos

animales ha sido indicada por M. Chevreul, se encuentra en la sangre, en el cerebro, en la yema de huevo y formando casi en totalidad los cálculos biliarios. Se estrae de estos últimos hirviéndolos con alcool y carbon animal: por enfriamiento cristaliza la colesterina en láminas de aspecto nacarado más lijeras que el agua.

La colesterina es blanca, inodora é insípida, insoluble en agua, poco soluble en alcool frio, pero mucho en alcool hirviendo, del que se separa por enfriamiento en forma de láminas cristalinas. Se disuelve en el éter, el espíritu de madera, la esencia de trementina y en los aceites fijos: se funde á los 137° en un líquido incoloro que por enfriamiento se cuaja en una masa hojosa.

Sometida á la destilacion se descompone la colesterina parcialmente dando productos oleosos, materias sólidas y gases.

La potasa hirviendo no ataca la colesterina, pero la cal sí lo verifica á los 250°; se desprende hidrógeno en abundancia y resulta una materia grasa particular.

Destilada con ácido fosfórico anhidro, ó con ácido sulfúrico en su máximum de concentracion, se descompone dando orígen á carburos de hidrógeno.

El ácido azótico ataca la colesterina, trasformándola en diferentes productos que no se han estudiado suficientemente.

La composicion de la colesterina se representa por la fórmula:

$$C^{52}H^{44}O^{2}+2HO.$$

Los carburos de hidrógeno que resultan de la accion del ácido fosfórico anhidro sobre la colesterina, se representan por la fórmula:

$$C^{52}H^{42}.$$

Su formacion se esplica por la ecuacion:

$$C^{52}H^{44}O^{2}=C^{52}H^{42}+2HO.$$

ACIDO LITOFÉLICO.

§ 1314. Este compuesto forma casi la totalidad de los *bezoares orientales*. Para estraerle basta hervirlos con alcool. La disolucion deja depositar por enfriamiento costras cristalinas de color más ó menos intenso. Se purifica redisolviéndole en alcool al que se añade carbon animal. El ácido litofélico se deposita entonces en forma de prismitas romboidales.

Este ácido se funde á 205° cuajándose por enfriamiento en una masa cristalina. Calentándole algo mas, dá una masa trasparente y amorfa, pero cuya composicion es exáctamente la misma.

Sometido á la destilacion seca, pierde 2 equivalentes de agua y se trasforma en un aceite ácido designado con el nombre de *ácido pirolitofélico*.

La composicion del ácido litofélico se espresa por la fórmula:

$$C^{40}H^{36}O^{8}.$$

PRINCIPIOS INMEDIATOS AZOADOS DE LA ORINA.

§ 1315. La orina de los diversos animales contiene diferentes principios cristalizables y bien definidos que vamos á examinar sucesivamente. La mayor parte de estos curiosos compuestos puede obtenerse con gran facilidad en los laboratorios por procedimientos completamente análogos á los que sirven para formarlos bajo la influencia de la fuerza vital.

Mientras que las materias orgánicas ternarias se queman en la economía viviente para dar orígen en último lugar á ácido carbónico y á vapor de agua, las materias azoadas esperimentan tal descomposicion, que el azoe queda casi completamente en la urea y el ácido úrico que forman parte de la orina de todos los carnívoros.

En los animales de sangre caliente predomina la urea: en los de sangre fria casi no se encuentra mas que el ácido úrico.

UREA.

§ 1316. Esta sustancia descubierta por Rouelle el jóven, en la orina del hombre y de los animales, puede estraerse fácilmente de ella evaporándola hasta consistencia de jarabe claro, dejándola enfriar y añadiendo poco á poco ácido nítrico, con lo que se precipitan cristales de nitrato de urea que se decoloran con el carbon animal. En seguida se disuelve el nitrato de urea en la menor cantidad posible de agua, se descompone con el carbonato de potasa y se evapora hasta sequedad. Volviendo á tratar el resíduo con alcool, se disuelve la urea únicamente y evaporándolo se deposita en cristales.

Esta sustancia que se halla en un gran número de secreciones, puede producirse artificialmente por medio del cianato de amoniaco. Esta sal sin perder ni ganar nada se trasforma á 120° en urea, que es un producto isomérico.

Se puede preparar fácilmente este producto por medio del método siguiente. Se mezclan 28 partes de prusiato amarillo de potasa y 14 de peróxido de manganeso, reducidas á polvo fino; se calientan á una temperatura algo menor del rojo incipiente hasta que la combustion termine. La masa enfriada se disuelve en agua, se añaden al líquido 20 $^1/_2$ partes de sulfato de amoniaco seco y se deposita sulfato de potasa. Evaporándolo hasta sequedad y tratando el resíduo con alcool, la urea se disuelve sola y puede obtenerse por evaporacion.

Cuando está pura, la urea es incolora é inodora. Su sabor fresco y lijeramente amargo, se parece al del salitre.

Se funde hácia los 120°, se descompone á una temperatura algo superior, desprende amoniaco y carbonato de amoniaco y deja un resíduo blanco á que se ha dado el nombre de *ammelina*. Calentándole algo más, se obtiene ácido cianúrico, y despues ácido ciánico, como lo hemos demostrado (§ 352).

La urea se disuelve en un peso de agua fria igual al suyo y en todas proporciones en agua hirviendo. Se disuelve tambien en 4 partes de alcool frio y solo en 2 de alcool hirviendo.

El cloro descompone la urea bajo la influencia del agua: se obtiene ácido clorídrico, ácido carbónico y azoe.

El ácido azooso descompone instantáneamente la urea en gas carbónico, azoe y agua. El azoato de oxídulo de mercurio se conduce de la misma manera. La reaccion puede esplicarse por la ecuacion:

$$\underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urea.}}+2AzO^3=2CO^2+4Az+4HO.$$

La disolucion acuosa de urea se altera lentamente espuesta al aire y se trasforma en carbonato de amoniaco; al contrario, esta trasformacion se efectúa rápidamente bajo la influencia de la pequeña cantidad de materia mucosa contenida en las orinas.

La urea se combina con diferentes ácidos, con muchos óxidos asi como tambien con algunas sales á la manera de ciertos alcaloides, dando asi orígen á sales fijando un equivalente de agua.

Estas combinaciones pueden representarse por las fórmulas siguientes:

Urea y óxido de mercurio. Existen tres combinaciones representadas por las fórmulas:

$$C^2H^4Az^2O^2,2HgO,$$
$$C^2H^4Az^2O^2,3HgO,$$
$$C^2H^4Az^2O^2,4HgO.$$

Urea y óxido de plata:

$$C^2H^4Az^2O^2,3AgO.$$

Urea y ácidos:

Cloridrato de urea.	$C^2H^4Az^2O^2,ClH$,
Azoato de urea.	$C^2H^4Az^2O^2,AzO^5,HO$,
Oxalato de urea	$2C^2H^4Az^2O^2,C^4H^2O^8$.

Urea y sales:

Cloruro de sódio y urea.	$C^2H^4Az^2O^2,NaCl+2HO$,
Cloruro de mercurio y urea. . .	$C^2H^4Az^2O^2,2HgCl$,
Nitrato de sosa y urea.	$C^2H^4Az^2O^2,AzO^5,NaO$
Nitrato de cal y urea..	$C^2H^4Az^2O^2,AzO^5,CaO$,
Nitrato de plata y urea.	$C^2H^4Az^2O^2,AzO^5,AgO$. $C^2H^4Az^2O^2,2AzO^5,AgO$.

La composicion de la urea se espresa por la fórmula:

$$C^2H^4Az^2O^2.$$

UREAS COMPUESTAS.

§ 1517. Cuando en vez de tratar el ácido ciánico con el amoniaco, se hacen obrar sobre este producto amoniacos compuestos, (metilamina, etilamina, amilamina, etc.) se obtienen ureas compuestas (metilurea, etilurea, amilurea, etc.) que no difieren de la urea normal mas que en que una molécula de hidrógeno se halla reemplazada en ellas por los grupos metilo, etilo, amilo, etc.; como lo indican las ecuaciones siguientes:

$$C^2AzO,AzH^4O=\underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urea.}}$$

$$C^2AzO,C^2H^6AzO=\underbrace{C^4H^6Az^2O^2}_{\text{Metilurea.}}$$

$$C^2AzO,C^4H^8AzO=\underbrace{C^6H^8Az^2O^2}_{\text{Etilurea.}}$$

$$C^2AzO,C^{10}H^{14}AzO=\underbrace{C^{12}H^{14}Az^2O^2}_{\text{Amilurea.}}$$

. . . .

Estos mismos compuestos con propiedades idénticas, se obtienen haciendo obrar amoniaco sobre los diversos éteres ciánicos:

$$\underbrace{C^2AzO,C^2H^3O}_{\text{Cianato de metilo.}}+AzH^3=\underbrace{C^4H^6Az^2O^2}_{\text{Metilurea.}}$$

$$\underbrace{C^2AzO,C^4H^5O}_{\text{Cianato de etilo.}}+AzH^3=\underbrace{C^6H^8Az^2O^2}_{\text{Etilurea.}}$$

$$\underbrace{C^2AzO,C^{10}H^{11}O}_{\text{Cianato de amilo.}}+AzH^3=\underbrace{C^{12}H^{14}Az^2O^2}_{\text{Amilurea.}}$$

. . . .

Si en vez de hacer obrar amoniaco sobre el éter metilciánico, se hace obrar metilamina, etilamina, anilamina, etc., se obtiene:

La dimetilurea. . . . . $C^6H^8Az^2C^2$,
La metiletilurea. . . . . . . $C^8H^{10}Az^2O^2$,
La amilmetilurea. . . . . . . $C^{14}H^{16}Az^2O^2$.

. . . .

La accion de las diferentes bases amoniacales sobre el éter ciánico dá ureas análogas.

La accion del agua sobre los cianatos de metilo, de etilo, de amilo, etc., dá dimetilurea, dietilurea, diamilurea, etc., como lo espresan las ecuaciones siguientes:

$$\underbrace{2(C^4H^3AzO^2)}_{\text{Eter metilciánico.}}+2HO=2CO^2+\underbrace{C^6H^8Az^2O^2}_{\text{Dimetilurea.}},$$

$$\underbrace{2(C^6H^5AzO^2)}_{\text{Eter ciánico.}}+2HO=2CO^2+\underbrace{C^{10}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Dietilurea.}}$$

$$\underbrace{2(C^{12}H^{11}AzO^2)}_{\text{Eter amilciánico.}}+2HO=2CO^2+\underbrace{C^{22}H^{24}Az^2O^2}_{\text{Diamilurea.}}$$

Estos últimos productos son enteramente idénticos á los que se obtienen por el método precedente. No insistiremos más sobre estos notables resultados cuyo descubrimiento se debe á M. Wurtz.

ACIDO HIPÚRICO.

§ 1318. Este ácido, indicado sucesivamente por Rouelle, Fourcroy y Vauquelin, en la orina de los herbívoros, le estudió profundamente M. Liebig dando á conocer su verdadera naturaleza. Reconoció que no solamente existe en la orina de estos animales, sino que tambien se halla en la orina humana y especialmente en el caso de la ingestion de sustancias que contengan ácido benzóico ó sus análogos, ó al menos sean capaces de producirlos.

El ácido hipúrico se encuentra en la orina en estado de sal de sosa ó de amoniaco. Para estraerle se evapora este líquido hasta cerca de un octavo de su volúmen, enseguida se echa un ligero esceso de ácido clorídrico y bien pronto se vé separarse un cuerpo cristalino de color amarillento que constituye el ácido impuro. Para purificarle se hierve con una lechada de cal, se precipita el líquido filtrado con un esceso de carbonato de potasa ó de sosa, se hierve, se filtra y se descompone de nuevo con una sal de cal; en seguida se echa en el líquido filtrado ácido clorídrico. El carbonato de cal arrastra al precipitarse la materia colorante de un modo tan completo, que el ácido hipúrico se obtiene perfectamente blanco.

La cantidad de ácido hipúrico contenida en las orinas de los diferentes herbívoros, varía bastante.

M. Desaignes ha reproducido, hace poco tiempo, el ácido hipúrico, haciendo obrar el cloruro de benzoilo sobre la glicocola cíncica en un tubo cerrado á 120° ó por un contacto prolongado á la temperatura ordinaria. Asi lo espresa la ecuacion:

$$\underbrace{C^{14}H^5ClO^2}_{\text{Clor. de benzoilo.}} + \underbrace{C^4H^4ZnAzO^4}_{\text{Glicocola cíncica.}}=ZnCl+\underbrace{C^{18}H^9AzO^6}_{\text{Ac. hipúrico.}}$$

§ 1319. Cuando está puro, este ácido cristaliza en gruesos prismas blancos

y trasparentes terminados por puntas diedras. Su peso específico es 1,308. Tienen un sabor lijeramente amargo y enrojecen fuertemente el tornasol. Exijen 600 partes de agua fria para disolverse: el agua hirviendo y el alcool los disuelven fácilmente, el éter no disuelve mas que vestigios, lo cual permite separarle del ácido benzóico.

Cuando se somete á la accion del calor, se funde primero y se descompone dando una sustancia rojiza, de aspecto resinoso, asi como tambien un abundante resíduo de carbon: además se obtiene un sublimado de ácido benzóico, de benzonitrilo y de ácido cianídrico.

Destilado con tres ó cuatro veces su peso de cal, dá un resíduo de carbonato y se obtiene amoniaco, asi como un aceite oloroso que parece ser bencina.

El ácido clorídrico concentrado é hirviendo, disuelve grandes cantidades de ácido hipúrico. Si se sostiene la ebulicion por algun tiempo, este último se fracciona en ácido benzóico y glicocola, fijando 2 eq. de agua. Asi lo espresa la ecuacion siguiente:

$$\underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Ac. hipúrico.}}+2HO=\underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Ac. benzoico,}}+\underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glicocola.}}$$

El ácido sulfúrico diluido é hirviendo, el ácido azótico, el ácido fosfórico y el mismo ácido oxálico, producen igual fraccionamiento.

Hervido por algun tiempo con una disolucion de potasa ó de sosa cáustica, el ácido hipúrico se convierte tambien en benzoato y glicocola.

El ácido hipúrico se fracciona igualmente en presencia de ciertos fermentos que se encuentran especialmente en la orina, dando tambien orígen á ácido benzóico.

Una mezcla de ácido sulfúrico y de peróxido de manganeso, descompone rápidamente el ácido hipúrico á la temperatura de la ebulicion: se desprende ácido carbónico y el líquido hirviendo deja depositar por enfriamiento una abundante cristalizacion de ácido benzóico, mientras que retiene en disolucion sulfato de amoniaco y sulfato de protóxido de manganeso.

El peróxido de plomo descompone el ácido hipúrico en disolucion en agua á la temperatura de la ebulicion: se desprende ácido carbónico y se obtiene benzamida.

El ácido azooso por su reaccion sobre el ácido hipúrico, produce un desprendimiento de azoe, asi como tambien un ácido de composicion ternaria á que se dá el nombre de *ácido benzoglicólico*. La formacion de este producto se esplica por medio de la ecuacion:

$$\underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{5}}_{\text{Ac. hipúrico.}}+AzO^{6}=\underbrace{C^{18}H^{8}O^{8}}_{\text{Ac. benzo-glicólico.}}+HO+2Az.$$

El mejor método que puede emplearse para la preparacion de este ácido, consiste en formar una papilla clara con ácido hipúrico en polvo y ácido azótico del comercio y hacer pasar por ella una corriente de bióxido de azoe. Cuando el desprendimiento de este gas no es demasiado rápido, es absorvido enteramente y del seno de la mezcla se ven desprender burbujitas de azoe: la operacion exije para completarse cinco ó seis horas. Se recoje el precipitado, se lava con agua fria, se neutraliza con una lechada de cal, despues se descompone con ácido clorídrico el benzoglicolato calizo.

La composicion del ácido hipúrico se representa por la fórmula:

$$C^{18}H^{9}AzO^{6}.$$

Todos los hipuratos retienen 1 eq. de agua y son notables por su hermosa cristalizacion.

ÁCIDO ÚRICO.

§ 1320. Este ácido forma parte de la secrecion urinaria de un gran número de animales. Se encuentra en los escrementos de las aves, en las orinas cenagosas de las serpientes, los escrementos del gusano de seda y los cálculos urinarios del hombre.

En el hombre es bastante raro y solo se observa su formacion en notable cantidad bajo la influencia de una alimentacion azoada superabundante y de la falta de ejercicio.

El ácido úrico se estrae fácilmente de los cálculos urinarios ó de los escrementos de las serpientes. Se hierven estas materias pulverizadas con una lejía débil de potasa ó de sosa cáustica, se filtra el líquido y despues se añade ácido clorídrico, con lo que se deposita en copos que poco á poco se contraen y presentan el aspecto de escamitas brillantes.

Preparado asi, el ácido hipúrico es anhidro. Esponiendo la disolucion de un urato alcalino á una baja temperatura, y añadiendo despues ácido clorídrico, se depositan escamitas blancas que contienen 17,5 por 100 de agua.

El ácido úrico anhidro se representa por la fórmula:

$$C^{10}Az^4H^4O^6.$$

El ácido hidratado se representa por:

$$C^{10}Az^4H^4O^6+2HO.$$

El agua á 15° no disuelve mas que $^1/_{1250}$ de su peso y $^1/_{1150}$ á la temperatura de la ebulicion.

Cuando se trata el ácido úrico con ácido nítrico, se obtienen numerosos productos, cuya naturaleza varía con la temperatura y el grado de concentracion del ácido empleado, sobre los cuales vamos á dar á su tiempo algunos detalles.

El líquido procedente de la accion del ácido nítrico sobre el ácido úrico, despues de concentrado tiene la propiedad de desarrollar un color rojo de púrpura cuando se trata por el amoniaco.

Destilado en vasijas cerradas, el ácido úrico se descompone, y entre los productos de esta descomposicion de la urea, se halla ácido cianúrico.

Fundido con hidrato de potasa, se descompone dando carbonato de potasa, cianato de potasa y cianuro de potasio.

El ácido úrico mezclado con una cantidad de agua suficiente para formar una papilla clara y calentado con peróxido de plomo en polvo fino, desprende ácido carbónico; se produce oxalato de plomo y el líquido filtrado retiene en disolucion urea y *alantoina*. Tenemos:

$$\underbrace{C^{10}H^4Az^4O^6}_{\text{Ac. úrico.}}+3H^2O+2O=2C^2O^3+\underbrace{C^2O^2Az^2H^4}_{\text{Urea.}}+\underbrace{C^4O^3Az^2H^3}_{\text{Alantoina.}}.$$

Los uratos de potasa y de sosa son los únicos solubles en agua.

Estas sales tienen por fórmula:

$$C^{10}H^4Az^4O^6,KO \text{ y } C^{10}H^4Az^4O^6,NaO.$$

ALANTOINA.

§ 1321. Esta sustancia cristaliza en prismas blancos de un lustre vítreo. Es insípida, sin accion sobre el tornasol, poco soluble en agua fria; mas soluble en agua hirviendo.

Bajo la influencia de las disoluciones alcalinas hirviendo se convierte en ácido oxálico y amoniaco, lo cual se esplica fácilmente pudiéndose representar esta sustancia por 2 eq. de oxalato de amoniaco anhidro, menos 3 átomos de agua.

§ 1522. En la vejiga del hombre se encuentran cálculos formados por una materia, á la que se ha dado el nombre de *óxido xántico* y que se representa por la fórmula:

$$C^{10}Az^4H^4O^4.$$

Como se vé, este último no difiere del ácido úrico mas que en 2 moléculas de oxígeno.

ALOXANA.—ALOXANTINA.

§ 1523. Es uno de los productos de la accion del ácido azótico sobre el ácido úrico. Para prepararle es preciso añadir á 1 parte de ácido úrico, 4 de ácido azótico de 1,4 á 1,5 de densidad, en pequeñas porciones cada vez. El ácido úrico se disuelve con efervescencia y es importante enfriar la mezcla para evitar una descomposicion ulterior. Bien pronto se ven depositar cristales blancos en el líquido que acaba por cuajarse en una masa: entonces se decanta y se purifica el producto por medio de repetidas cristalizaciones en agua hirviendo.

Segun M. Schlieper, es preferible emplear una mezcla de clorato de potasa y de ácido clorídrico.

La aloxana se separa de sus disoluciones en forma de cristales que pueden algunas veces adquirir un volúmen muy considerable. Cuando este producto se separa por enfriamiento de una disolucion saturada en caliente, se obtienen cristales muy voluminosos que contienen 8 eq. de agua de cristalizacion y que se eflorecen rápidamente al aire. Los cristales que se forman en una disolucion caliente, no contienen mas que 2 eq. de agua y no se eflorecen. Los primeros cristales son prismas de base rectangular; los segundos son octaedros romboidales.

La aloxana es muy soluble en agua, enrojece los colores vejetales y tiñe la epidermis de color de púrpura comunicándole un olor nauseabundo.

La aloxana se combina con las bases; pero cuando se trata de separarla de la combinacion, se obtiene un cuerpo ácido que no difiere de ella mas que por la fijacion de 2 eq. de agua; como lo espresa la ecuacion:

$$C^8H^2Az^2O^8+2HO=C^8H^4Az^2O^{10}.$$

Una disolucion caliente de aloxana dá con el agua de barita un precipitado de *aloxanato* de esta base. Haciendo hervir esta última por algun tiempo en medio del líquido, se divide en *urea* y *mesoxalato de barita*, como lo espresa la ecuacion:

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Aloxana.}}+2BaO+4HO=\underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urea.}}+\underbrace{C^6O^8 2BaO}_{\text{Mesoxalato de barita.}}.$$

La aloxana hervida con peróxido de plomo se descompone desprendiendo ácido carbónico puro: se obtiene un precipitado de oxalato de plomo, mientras que el líquido retiene en disolucion urea. Estos resultados se esplican por medio de la ecuacion:

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Aloxana.}}+2PbO^2+2HO=\underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urea.}}+\underbrace{C^4O^6 2PbO}_{\text{Oxalato de plomo.}}+2CO^2.$$

Haciendo pasar ácido sulfídrico por una disolucion de aloxana, se descompone, se deposita el azufre y se obtiene una sustancia designada con el nombre de aloxantina, la cual se separa en estado de cristales tan abundantes, que el líquido se cuaja formando una papilla espesa. La formacion de la aloxantina se esplica por medio de la ecuacion:

$$2(C^8H^2Az^2O^8)+2SH=C^{16}H^4Az^4O^{14}+2HO+2S.$$

Aloxana. Aloxantina.

Este mismo producto se obtiene poniendo granalla de cinc en una disolucion de aloxana acidulada con ácido clorídrico ó bien añadiéndole protocloruro de estaño. A su vez esta aloxantina se convierte en aloxana bajo la influencia de los agentes oxidantes.

Haciendo obrar un gran esceso de ácido sulfúrico sobre la aloxana, esta sustancia se vuelve ácida, se deposita azufre y se obtiene un producto designado con el nombre de *ácido dialúrico.*

La formacion de este producto se esplica por medio de la ecuacion:

$$C^8H^2Az^2O^8+2SH=C^8H^4Az^2O^8+2S$$

Aloxana. Ac. dialúrico.

Si se hace obrar sobre la aloxana á la vez ácido sulfuroso y amoniaco, se obtiene ácido tionúrico, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$C^8H^2Az^2O^8+AzH^3+2SO^2=C^8H^5Az^3S^2O^{12}.$$

Aloxana. Ac. tionúrico.

Hirviéndola con amoniaco, dá una materia amarillenta gelatinosa, que contiene una sal cuyo ácido designado con el nombre de *ácido micomelínico* se representa por la fórmula:

$$C^8H^4Az^4O^4.$$

Por un largo contacto con ácido azótico, se trasforma la aloxana en *ácido parabánico,* como lo establece la ecuacion:

$$C^8H^2Az^2O^8+O^2=2CO^2+C^6H^2Az^2O^6.$$

Aloxana. Ac. parabánico.

La composicion de la aloxana se espresa por la fórmula:

$$C^8H^2Az^2O^8.$$

ACIDO TIONÚRICO.

§ 1524. Este compuesto se origina en la accion simultánea del amoniaco y del ácido sulfuroso sobre la aloxana. Basta tener por algunos momentos á la temperatura de la ebulicion una mezcla de estas materias para que se deposite por enfriamiento una considerable cantidad de escamitas brillantes que constituyen el tionurato de amoniaco. Tratando esta sal con una disolucion de acetato de plomo, dá un precipitado gelatinoso que por enfriamiento se convierte en agujas delgadas agrupadas concéntricamente. Si se descompone la sal de plomo que queda en suspension en agua por una corriente de ácido sulfídrico, se deposita sulfuro de plomo, mientras que el líquido retiene en disolucion ácido tionúrico. Este último se separa por evaporacion en forma de una masa cristalina formada de agujas blancas muy delgadas.

La composicion del ácido tionúrico se espresa por la formula:

$$C^8H^5Az^3O^8,2SO^2.$$

La disolucion de este ácido se descompone hirviéndola: se produce ácido sulfúrico y se obtiene un depósito de murexana: asi lo espresa la ecuacion:

$$C^8H^5Az^3O^8,2SO^2+2HO=C^8H^5Az^3O^6+2(SO,^3HO).$$

Una disolucion de tionurato ácido de amoniaco, se descompone igualmente á la temperatura de la ebulicion, produciendo sulfato de amoniaco y ácido dialúrico, como lo espresa la ecuacion:

$$C^8H^5Az^4O^8,2SO^2+4HO=2(SO^3,AzH^4O)+C^8H^4Az^2O^8.$$

Ac. tionúrico. Ac. dialúrico.

MUREXANA.—MUREXIDA.

§ 1525. Cuando se mezcla la solucion de sal amoniaco con otra de aloxantina privadas de aire una y otra, mediante la ebulicion, se precipitan cristales de una sustancia que se designa con el nombre de *murexana* ó *dialuramida*, quedando en las aguas madres aloxana y ácido clorídrico libre, como lo espresa la ecuacion siguiente:

$$\underbrace{C^{16}H^4Az^4O^{14}}_{\text{Aloxantina.}}+ClHAzH^3=\underbrace{C^8H^5Az^3O^6}_{\text{Murexana.}}+\underbrace{C^8H^2Az^3O^8}_{\text{Aloxana.}}+ClH.$$

La murexana cristaliza en agujas largas, duras y brillantes. Es insoluble en agua fria y débilmente en agua hirviendo, de la que se separa al enfriarse. Se disuelve en el amoniaco, del que la precipitan los ácidos sin alterarla. Cuando se hierve con esta sustancia, toma el líquido una tinta amarillenta al principio y que pasa poco á poco al color intenso de púrpura; y no tardan en sedimentarse unas agujas verdes con brillo metálico que se designan con el nombre de *murexida*. No hay necesidad de que intervenga el amoniaco para que se efectúe esta trasformacion de la murexana en murexida: basta para ello añadir agua á ciertos cuerpos fácilmente reductibles, como por ejemplo, los óxidos de mercurio y de plata.

La reaccion se esplica por la ecuacion:

$$2\underbrace{(C^8H^5Az^3O^6)}_{\text{Murexana.}}+O^2=2HO+\underbrace{C^{16}H^8Az^6O^{12}}_{\text{Murexida.}}.$$

Tambien se obtiene murexida en abundancia, disolviendo la murexana en el amoniaco y añadiendo una disolucion de aloxana. El líquido no tarda en tomar un color de púrpura y precipitar gran cantidad de murexida.

Otro medio de prepararla consiste en echar gota á gota en una disolucion casi hirviendo de aloxana otra de carbonato de amoniaco, se produce una viva efervescencia, el líquido se tiñe de color de púrpura y por enfriamiento se precipita la murexida.

Por último, segun Liebig y Wohler, se forma igualmente la murexida haciendo actuar 4 partes de aloxantina, 7 de aloxana, 240 de agua y 80 de carbonato de amoniaco.

La murexida cristaliza en prismas cuadriláteros cortos, de un magnífico color verde dorado que presenta el reflejo y tintas de las álas de las cantáridas: es poco soluble en agua, á la que sin embargo comunica un hermoso color de púrpura: es insoluble en el alcool y el éter.

La murexida se disuelve en la potasa cáustica, tomando un hermoso color azul enteramente característico.

La composicion de la murexida se espresa por la fórmula:

$$C^{16}H^8Az^6O^{12}+2HO.$$

PRINCIPIOS INMEDIATOS DE LA CARNE DE LOS ANIMALES.

CREATINA.

§ 1526. Cuando se apura la carne de los animales por medio del agua fria, se obtiene un producto cristalizable, observado por M. Chevreul hace 20 años y estudiado recientemente y con profundidad por M. Liebig. Este compuesto tiende á fraccionarse bajo diversas influencias en numerosos compuestos perfectamente definidos.

Para obtener la creatina se apura con agua fria la carne de los animales recien muertos, picándola lo mas menudamente posible. Calentando este líquido

la albúmina se coagula sin que cambie su color y solo por la ebulicion se destruye la materia colorante. El líquido filtrado enrojece fuertemente el tornasol y produce por evaporacion la creatina.

La cantidad de creatina contenida en las diversas especies de carnes es muy variable: así la carne de gallina es la que parece contener más, en seguida deben contarse la de caballo, de zorra, de corzo, de ciervo, de liebre, de buey, de carnero, de cerdo, de ternera y los pescados. De todas ellas, la de corazon es la que produce en peso igual mayor cantidad de creatina.

Cuando está pura, la creatina es incolora, insípida, néutra á los reactivos de color. Cristaliza en prismas perfectamente claros, los cristales tienen una densidad de 1,34 á 1,35.

Exije 74 partes de agua para disolverse á la temperatura comun: por el contrario, es muy soluble en agua hirviendo que la deposita por enfriamiento en forma de agujas delgadas.

Los ácidos enérgicos, tales como el ácido sulfúrico, trasforman la *creatina* en *creatinina*, eliminando 2 eq. de agua, como lo espresa la ecuacion:

$$\underbrace{C^8H^9Az^3O^4}_{\text{Creatina.}}=\underbrace{C^8H^7Az^3O^2}_{\text{Creatinina.}}+2HO.$$

Hirviendo la creatina por mucho tiempo en agua de barita, se fracciona en urea y en sarcosina, como lo espresa la ecuacion:

$$\underbrace{C^8H^9Az^3O^4}_{\text{Creatina.}}+2HO=\underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urea.}}+\underbrace{C^6H^7AzO^4}_{\text{Sarcosina.}}.$$

La composicion de la creatina se representa por la fórmula:

$$C^8H^9Az^3O^4.$$

CREATININA.

§ 1527. Hemos visto anteriormente que cuando se trata la creatina con ácido sulfúrico, se produce con eliminacion de agua una materia particular designada con el nombre de *creatinina*. Esta última se obtiene más cómodamente hirviendo la creatina con ácido clorídrico concentrado; de lo que resulta clorídrato de creatinina que se descompone con un esceso de óxido de plomo hidratado: igualmente se obtendria descomponiendo el sulfato por medio del carbonato de barita.

Cuando está pura, la creatinina se presenta en forma de cristales que son mucho mas solubles en el agua y el alcool que la creatina

Esta sustancia precipita el sublimado corrosivo en copos blancos que al cabo de algunos momentos se trasforman en agujas incoloras.

Dá con el cloruro de cinc un precipitado granujiento, formado por agujas agrupadas concéntricamente, como es fácil reconocerlo cuando se examinan con un lente. Una disolucion de azoato de plata de concentracion media á la que se añada otra de creatinina, se cuaja en una papilla de agujas blancas, compuesta de nitrato de creatinina y de plata.

La composicion de la creatinina se espresa por la fórmula:

$$C^8H^7Az^3O^2.$$

Esta sustancia forma con los ácidos sales bien definidas y perfectamente cristalizadas.

En ciertas circunstancias que todavía no han podido fijarse bien, la creatinina parece regenerar la creatina.

SARCOSINA.

§ 1528. Este producto se origina hirviendo una disolucion de creatina con un gran esceso de barita cáustica; se desprende amoniaco en abundancia y el líquido se enturbia bien pronto. Renovando de cuando en cuando la adicion de hidrato de barita y de agua y continuando la accion hasta que cese todo olor amoniacal, se obtiene por filtracion un líquido claro que retiene en disolucion la sarcosina y el esceso de barita. El depósito que queda sobre el filtro es carbonato de barita. Para privar la sarcosina de la barita cáustica se hace pasar por la disolucion una corriente de ácido carbónico y se hierve. La solucion filtrada dá por evaporacion un jarabe que no tarda en cuajarse en hojuelas incoloras y trasparentes.

Esta materia se purifica trasformándola en una disolucion concentrada de sulfato que se mantiene ácido; se añade al líquido siruposo alcool, el cual separa el sulfato en forma de un polvo blanco cristalino que se lava con alcool frio. Este sulfato disuelto en agua se calienta con carbonato de barita en polvo fino hasta que cese la efervescencia y hasta que la reaccion ácida del líquido haya desaparecido enteramente. Este último contiene el alcaloide que por evaporacion se separa en forma de cristales perfectamente definidos.

Estos cristales pertenecen al sistema rómbico: son incoloros, trasparentes y bastante gruesos: muy solubles en agua, poco solubles en alcool é insolubles en éter. Se funden á algo más de 100 grados y se volatilizan sin resíduo.

La sarcosina es isomérica de la lactamida y de la uretana, su insolubilidad en alcool y éter la distingue de estas dos sustancias. Es igualmente isomérica de la alanina. Forma con los ácidos sulfúrico, azótico, clorídrico, sales definidas y cristalizables.

La composicion de la sarcosina se espresa por la fórmula:

$$C^6H^7AzO^4.$$

ACIDO INÓSICO.

§ 1529. Este ácido se halla en las aguas madres del estracto de carne de que se deposita la creatina. Tiene una reaccion muy ácida y un sabor agradable parecido al del caldo. Evaporado hasta consistencia de jarabe no produce cristales, aunque se abandone por muchas semanas en la estufa. Tratado con alcool, este jarabe se trasforma en una materia pulverulenta, dura, apenas soluble en este vehículo. Es insoluble en éter.

El ácido inósico no forma ningun precipitado en las aguas de cal ó de barita: pero por evaporacion se ven formarse escamitas nacaradas de inosato de barita ó de cal. Enturbia las sales de cobre en las que forma un precipitado azul verdoso insoluble en agua hirviendo. Precipita las sales de plata en blanco: el precipitado gelatinoso presenta el aspecto de la alúmina.

Los inosatos calentados sobre una lámina de platino, se descomponen esparciendo olor de carne asada.

La composicion del ácido inósico se representa por la fórmula:

$$C^{10}H^8Az^2O^{12}.$$

FIN DEL TOMO SEGUNDO Y ÚLTIMO.

INDICE.

PAGINAS.

LECCION TRIGÉSIMA-SÉTIMA.

LECCION TRIGÉSIMA-OCTAVA.

PAGINAS.

LECCION CUADRAGÉSIMA-QUINTA.

LECCION CUADRAGÉSIMA-SESTA.

LECCION CUADRAGÉSIMA-SETIMA.

LECCION CUADRAGÉSIMA-OCTAVA.

LECCION CUADRAGÉSIMA-NOVENA.

LECCION QUINCUAGÉSIMA.

LECCION QUINCUAGÉSIMA-PRIMERA.

LECCION QUINCUAGÉSIMA-SEGUNDA.

LECCION QUINCUAGÉSIMA-TERCERA.

LECCION QUINCUAGÉSIMA-CUARTA.

LECCION QUINCUAGÉSIMA-QUINTA.

LECCION QUINCUAGÉSIMA-SESTA.

LECCION QUINCUAGÉSIMA-SÉTIMA.

LECCION QUINCUAGÉSIMA-OCTAVA.

LECCION QUINCUAGÉSIMA-NOVENA.

LECCION SEXAGÉSIMA.

FIN DEL ÍNDICE.



ERRATAS PRINCIPALES.

TOMO PRIMERO.

PAGS.	LÍNEA.	DICE.	LEASE.
8	21	color	calor
9	11 sub.°	acero	acero pulimentado
10	15 sub.°	no son	nos son
16	8	contrácito	antracito
24	8	An	Au
34	16	$3SO^2$	$3SO^3$
39	10	sulfúrico	sulfídrico
42	3	combinacion	combustion
77	14	cuerpo líquido	cuerpo sólido
79	22	protóxido de azoe	bióxido de azoe
81	7	azoe	bióxido de azoe
85	11 sub.°	$(p'-p')-p''$	$(p-p')-p''$
id.	4 sub.°	descomposicion	desecacion
88	8	cloruro	oxicloruro
91	10 sub.°	sulfato de amoniaco	sulfato de amoniaco desecado
102	16	obtendremos	obtendremos sales
id.	34	carácter que se observa en toda combinacion y se desarrollará un abundante calor.	se desarrollará un abundante calor, carácter que se observa en toda combinacion.
104	2	ácido fosfórico	ácido pirofosfórico
id.	8 sub.°	$(p'+p-\pi)$	$(p'-p-\pi)$
115	12	arsénico	arsenioso
119	13	desconocido	conocido
120	última	poco á poco	poco á poco y un color rojo pardo cada vez mas intenso
122	43	de los	de boj
125	última	142	1,42
132	38	3 de hielo	4 de hielo
136	7	azoe	azoato
143	11	sulfúrico	sulfídrico
id.	3 sub.°	oleoso	amarillento
144	34	fosforoso	hipofosforoso
145	20	sulfúrico	sulfídrico
id.	27	2KS,AsS	$2KS,AsS^5$
146	14	cuerpo sólido	cuerpo blanco sólido
148	1	$NaCl+SO_3$	$NaCl+2SO^3$
151	17	$H^{n\,1}$	H^{n-1}
id.	18	$H^{n\,2}$	H^{n-2}

PAGS.	LÍNEA.	DICE.	LEASE.
151	19	H^{n3}	H^{n-3}
154	11 sub.°	del ácido clorídrico	del cloro y del ácido clorídrico
156	36	y se calienta	y se calienta hasta los 50° ó 60°
158	11	olor	color
165	14	un líquido	un líquido incoloro.
168	14	$PhBr$	$PhBr^3$
173	17	260°	25°.
174	15	clorídrico	fluorídrico
226	3	metálicos y familias,	metálicos en familias
273	28	p,p′,p″,p‴,p′v	*p,p′,p″,p‴,p′v*
id.	29	p′	p
278	10	longitud se	longitudes
302	26	PROTÓXIDO	PERÓXIDO

TOMO SEGUNDO.

PAGS.	LÍNEA.	DICE.	LEASE.
6	28	azufre. El ácido	azufre, el ácido
11	3	CoO^2,CO	CoO,C^2O^3
id.	12 sub.°	granada	granate
12	22	de sosa	de potasa
13	23	con desprendimiento de cloro	con desprendimiento de oxígeno y en el ácido clorídrico con desprendimiento de cloro.
19	13	cristalitos	crisolitos
34	12	$C^2H^2O^8+Ag$	$C^8H^2O^8+Aq$
id.	19	algo de	algo en
44	36	$7PbO,AbO^4+3HO$	$7PbO,2AzO^4+3HO$
149	34	cobre amoniacal	plomo amoniacal
185	22	Eter pelagómico	Eter pelagónico
340	32	torcido	trenzado
id.	penúltima	solos	los

